

SÉRIE A, N° 3701

N° D'ORDRE : 4552

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges BESSIS

**1^{re} THÈSE. — Étude de l'ion bifluorure FHF^- par la
mécanique ondulatoire.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

27 JUIN 1961
devant la Commission d'examen.

MM. L. de BROGLIE

Président

M. MAGAT

R. DAUDEL

} *Examineurs*

Éditions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : BESSIS

Prénom : Georges

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : Série A. 3701. N° 4552

1

BESSIS (Georges). — Étude de l'ion bifluorure FHF^- par la mécanique ondulatoire. *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1961, 35 p., 10 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Série A. 3701, N° 4552.

2

BESSIS (Georges). — Étude de l'ion bifluorure FHF^- par la mécanique ondulatoire. *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1961, 35 p., 10 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Série A. 3701, N° 4552.

3

BESSIS (Georges). — Étude de l'ion bifluorure FHF^- par la mécanique ondulatoire. *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1961, 35 p., 10 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Série A. 3701, N° 4552.

4

BESSIS (Georges). — Étude de l'ion bifluorure FHF^- par la mécanique ondulatoire. *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1961, 35 p., 10 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1958, Série A. 3701, N° 4552.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553817_0082

SÉRIE A, N° 3701

N° D'ORDRE : 4552

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges BESSIS

1^{re} THÈSE. — Étude de l'ion bifluorure FHF^- par la mécanique ondulatoire.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. L. de BROGLIE

Président

M. MAGAT

R. DAUDEL

} *Examineurs*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÉS

JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ULRICH T	Physiologie Végétale (E.N.S.)
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	MARÉCHAL T	Optique théorique et appl.
PRENANT T	T	Anatomie et histologie comparées.	KIRRMANN T	Théories chimiques.
PÉRÉS T	T	Mécanique des fluides et applications.	CHADEFAUD T	Botanique.
BOURCART T	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} LE BRETON .. T	Physiologie.
PLANTEFOL T	T	Botanique.	SALEM T	Mathématiques générales.
GRASSÉ T	T	Evolution des êtres organisés.	LELONG T	Mathématiques générales.
PREVOST T	T	Chimie organique.	DEVILLERS T	Anatomie et Histologie comparées.
BOULIGAND T	T	Analyse appliquée à la géométrie.	EHRESMANN T	Topologie Algébrique.
CHAUDRON T	T	Chimie appliquée.	FRANCON T	Physique (S. P. C. N.).
WYART T	T	Minéralogie et Cristallogr.	GLANGEAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.
TEISSIER T	T	Zoologie.	GODEMENT T	Mathématiques (M. P. C.).
MANGENOT T	T	Biologie vég. (Orsay).	PISOT T	Calcul des Probabilités.
AUGER T	T	Physique quantique et Relativité.	ROCH T	Géologie.
MONNIER T	T	Physiologie des Fonctions.	SCHATZMAN T	Astrophysique.
PIVETEAU T	T	Paléontologie.	TERMIER T	Paléontologie stratigraphique.
ROCARD T	T	Physique (E. N. S.).	ZAMANSKY T	Mathématiques générales.
CARTAN T	T	Mathématiques (E. N. S.).	LENNUIER T	Physique (P. C. B.).
LAFFITTE T	T	Chimie Générale.	RIZET T	Génétique (Orsay).
FAVARD T	T	Géométrie supérieure.	ROUTHIER T	Géologie appliquée.
COULOMB T	T	Physique du Globe.	M ^{me} TONNELAT .. T	Relativité.
M ^{lle} COUSIN T	T	Biologie.	DIXMIER T	Mathématiques (M. P. C.).
CHRÉTIEN T	T	Chimie minérale.	SOUCHAY T	Chimie (P. C. B.).
DRACH T	T	Zoologie.	AIGRAIN T	Electrotechnique générale.
KASTLER T	T	Physique (E. N. S.).	BRUSSET T	Chimie minérale.
EPHRUSSI T	T	Génétique.	LEVY M. T	Physique théorique des hautes Energies (Orsay).
RIVIERE T	T	Géologie (Orsay).	M ^{me} CHAIX T	Chimie biologique.
GAUTHERET T	T	Biologie (P. C. B.).	M ^{me} HUREL-PY ... T	Biologie Végétale (P. C. B.).
LUCAS R. T	T	Recherches Physiques.	PIAUX T	Chimie (S. P. C. N.).
THOMAS A. T	T	Biologie cellulaire.	BRUN T	Mécan. expérimentale des fluides.
ARNULF T	T	Optique appliquée.	LEDERER T	Chimie biologique.
MORAND T	T	Physique Enseignement.	M ^{me} DUBREIL .. T	Mathématiques (Agré.).
SOLEILLET T	T	Physique (P. C. B.).	M ^{me} LELONG T	Mathématiques (E. N. S.).
FORTIER T	T	Mécan. expérimentale des fluides.	BELLAIR T	Géologie (S. P. C. N.).
DANJON T	T	Astronomie.	COTTE T	Physique (M. P. C.).
PETIT T	T	Biologie maritime.	DUBOIS J. E. ... T	Chimie (M. P. C.).
QUENEY T	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LAMOTTE T	Zoologie (E. N. S.).
GALLIEN T	T	Embryologie.	MICHEL André ... T	Chimie Minérale (Orsay).
EICHHORN T	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	OLMER T	Energétique générale.
DE CUGNAC T	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	ROUAULT T	Physique.
M ^{lle} CAUCHOIS ... T	T	Chimie physique.	GAUTHIER T	Mécanique appliquée.
THELLIER T	T	Physique du Globe.	BARCHIEWITZ ... T	Chimie Physique.
L'HÉRITIER T	T	Biologie Générale (Orsay).	BROSSEL T	Physique atomique.
GRIVET T	T	Radioélectricité (Orsay).	BUSER T	Biologie animale (P. C. B.).
PONCIN T	T	Mécanique Générale.	CAMUS T	Biologie végétale (P. C. B.).
DUBREIL T	T	Arithmétique et Théorie des nombres.	CASTAING T	Physique (Orsay).
QUELET T	T	Chimie Organique.	CURIEN T	Minéralogie et Cristallogr.
CAIGNARD T	T	Géophysique appliquée.	MOYSE T	Physiologie végét. (Orsay).
CHAMPETIER ... T	T	Chimie Macromoléculaire.	PANNETIER T	Chimie (Orsay).
CUVILLIER T	T	Micropaléontologie.	POSSOMPES T	Biologie Animale (P. C. B.).
JUNG T	T	Pétrographie.	PULLMANN T	Chimie théorique.
TRILLAT T	T	Microscopie et diffraction électronique.	TEILLAC T	Physique Nucléaire et Radioactivité (Orsay).
WIEMANN T	T	Chimie organique et struct.	TONNELAT T	Biologie physico-chim.
JACQUINOT T	T	Spectroscopie (Orsay).	VILLE T	Econométrie.
VASSY T	T	Physique de l'atmosphère.	WILLEMART T	Chimie (P. C. B.).
DESTOUCHES ... T	T	Théories physiques.	DODÉ T	Chimie (Orsay).
PRUVOST T	T	Géologie.	FREYMAN T	Physique (S. P. C. N.).
AMIEL T	T	Chimie des Solides.	GUINOCHET T	Biologie Vég. (Orsay).
HOCART T	T	Minéralogie et Cristallogr.	ROLLET T	Chimie (P. C. B.).
MATHEU J.-P. ... T	T	Recherches Physiques.	M ^{lle} JOSIEN T	Chimie (P. C. B.).
COUTEAUX T	T	Biol. Animale (P. C. B.).	CHEVALLEY T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
MAY T	T	Zoologie (Orsay).	ARNOULT T	Electronique (Orsay).
CHOQUET T	T	Théorie des fonctions et Topologie.	CHAPELLE T	Physique (Orsay).
FELDMANN T	T	Biologie Végétale (P. C. B.).	DELANGE T	Mathématiques (Orsay).
GUINIER T	T	Physique des Solides (Orsay).	DENY T	Mathématiques Générales (Orsay).
JOST T	T	Physiologie comparée.	GERMAIN T	Mécanique théorique des fluides.
FORTET T	T	Calcul des Probabilités.	LUCAS G. T	Géologie.
SCHWARTZ T	T	Calcul diff. et intégral.	ALLARD T	Chimie Physique.
CHOUARD T	T	Physiologie Végétale.	BERTHELOT T	Physique Fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
MALAVARD T	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	BRICARD T	Météorologie.
BRELOT T	T	Calcul différentiel.	M ^{me} ALBE-FESSARD T	Psychophysiologie.
NORMANT T	T	Synthèse organique générale.	FRIEDEL T	Physique des solides (Orsay).
BENARD T	T	Chimie (E. N. S. C. P.).	JULIA M. T	Chimie Organ. Structurale.
BUVAT T	T	Botanique (E. N. S.).	LENDER T	Biologie Animale (S.P.C.N.) (Orsay).
DUGUÉ T	T	Statistiques Mathématiques.		
SOULAIRAC T	T	Psychophysiologie.		

MAGAT.....		Physico-chimie des rayonnements.	BOURREAU	Biologie Végétale (S. P. C. N.) (Orsay).
M ^{lle} QUINTIN	T	Electrochimie.	CURIE D.....	Physique (M. G. P.).
MONOD	T	Biochimie Cellulaire.	DURAND DELGA ..	Géologie.
BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay).	FREON	Chimie organique (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	HELLER	Physiologie végétale.
CHARLOT	T	Chimie analytique.	TORTRAT	Calcul des Probabilités.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.	CAILLEUX	Géologie (S. P. C. N.).
LEMÉE	T	Physiol. (B M P. V.) (Orsay).	MAGNAN	Physique (P. C. B.).
GUÉRIN	T	Chimie (Orsay).	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique nucléaire.
CHATELET M.		Chimie (P. C. B.).		Biologie Végétale (S. P. C. N.).
JEAN		Physique (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY...	Physiologie Cellulaire.
MATTLER	T	Physique théor. (Orsay).	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
MICHEL Louis ..		Chimie (P. C. B.).		Mécan. Analytique et Mécanique céleste.
RUMPF		Biol. Anim. (S. P. C. N.) (Orsay).		Physiologie Générale.
BERGERARD		Electronique (Orsay).		Microbiologie.
		Chimie des Radioéléments (Orsay).	M ^{me} FOURES-BRUHAT	Mécanique physique et Expérimentale.
M ^{me} COUTURE		Thermodynamique et Mécanique Physique.	LWOFF	Métallurgie (Orsay).
ELLENBERGER		Géologie appliquée.	SIESTRUNCK.....	Physique P. C. B. (Orsay).
FRANC		Biol. Animale (P. C. B.).		Mécanique générale.
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	LACOMBE	Mathématiques M. P. C. (Orsay).
STOLKOWSKI		Biol. Animale (P. C. B.).	BROCHARD	Mécanique générale (Orsay).
ACHER		Chimie Biol. (Orsay).		
BAUDOIN		Biologie.	CABANNES	
BEAUMONT		Biologie animale.	LESIEUR	
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.	MAZET	

Secrétaire Général R. POUILLAIN.

ÉTUDE DE L'ION BIFLUORURE FHF^- PAR LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE

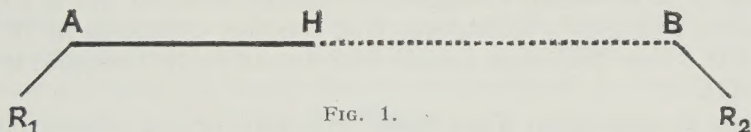
PAR

Georges BESSIS

SOMMAIRE. — L'ion moléculaire FHF^- contenant la plus courte liaison hydrogène symétrique a été étudié par la méthode d'interaction de configurations prise sous une forme simplifiée. La théorie prévoit un ion stable dans l'état fondamental et instable dans les états excités. La migration de charge consécutive à la formation de la liaison est mise en évidence par l'étude de la fonction δ . Nous trouvons un déplacement de charge qualitativement en accord avec le modèle électrostatique de la liaison hydrogène.

INTRODUCTION

1. Généralités. — Introduite explicitement par Latimer & Rodebusch [1] pour rendre compte dans les substances en phase condensée de certaines anomalies physicochimiques, la notion de liaison hydrogène couvre une variété très étendue de phénomènes [2, 3, 4]. Il y a liaison hydrogène si un atome d'hydrogène H lié déjà à un groupe d'atomes R_1A est en même temps associé à un autre groupe d'atomes BR_2 (fig. 1). Les atomes A et B sont toujours assez électronégatifs.



Suivant que A et B appartiennent ou non à une même molécule, la liaison est dite intra- ou intermoléculaire. Ce type de liaison est important en biochimie du fait qu'elle intervient dans l'eau et les chaînes peptidiques. Aussi, un intérêt considérable est attaché à la recherche de sa nature particulière qui la situe entre les forces de liaison chimique ordinaire et les forces intermoléculaires de van der Waals.

L'hydrogène jouant le rôle de « pont » entre deux groupes d'atomes, il s'ensuit une modification électronique des groupes liés, des moments dipolaires, des constantes de force, du poids moléculaire (dans le cas de liaisons intermoléculaires), ... De ces modifications, quelques phénomènes importants découlent [2].

a) Phénomènes physicochimiques et thermodynamiques : élévation anormale des points de fusion et d'ébullition, augmentation de la chaleur de sublimation, existence dans certains cas d'une entropie résiduelle.

b) Phénomènes spectroscopiques : en infrarouge, déplacement vers les grandes longueurs d'onde et élargissement de la bande de vibration de valence ν_{AH} . (Ce déplacement $\Delta\nu_{AH}$ est quasi proportionnel à la force de la liaison [5].) En résonance magnétique nucléaire, déplacement vers les champs plus faibles du signal de radiofréquence. En ultraviolet, déplacement de certaines bandes électroniques [6].

c) Phénomènes diélectriques : augmentation de la constante diélectrique, apparition de ferroélectricité dans certains cas.

d) Phénomènes chimiques : variation de la réactivité de H.

On distingue habituellement les liaisons longues $R_{AH...B} \geq 2,7 \text{ \AA}$ à faible énergie et les liaisons courtes, plus fortes $R_{AH...B} < 2,7 \text{ \AA}$. Il est bien établi que la formation de la liaison hydrogène provoque un allongement de la liaison R_1A-H qui est d'autant plus grand que la liaison hydrogène est forte. Ceci permet, d'ailleurs, d'expliquer le déplacement de la bande infrarouge ν_{AH} ; il est dû à la diminution de la constante de force $K_{\nu_{AH}}$ du groupe $R_1A...H$ consécutive à l'allongement de la liaison AH . Cet allongement peut atteindre son maximum pour les liaisons hydrogène symétriques. En général, H est nettement plus proche de A que de B et il a été souvent supposé que l'hydrogène effectuait des oscillations entre A et B et possédait deux positions d'équilibre. Il n'y a pas de doute que l'amplitude du mouvement protonique est assez grande. La question de savoir si la courbe de potentiel présente deux maxima reste discutée dans beaucoup de cas. Les techniques nouvelles, telles que la résonance magnétique nucléaire, seraient décisives pour y répondre complètement.

La connaissance de la distribution électronique est fondamentale pour élucider la nature des forces responsables de la stabilité de la liaison. La diffraction des rayons X et la résonance magnétique nucléaire montrent que la formation de la liaison hydrogène s'accompagne d'un transfert d'électrons de H sur les atomes A et B avec diminution notable de la densité sur H. Exemple : la liaison $OH...O$ [7].

L'énergie de dissociation d'une liaison hydrogène est, en général, faible, de l'ordre de 6 à 10 kcal/mole ; dans le cas extrême FHF^- , elle est de 58 kcal/mole [8]. La faiblesse de cette énergie laisse permises de nombreuses hypothèses sur les forces de liaison, rendant ainsi plus difficile la vérification des théories.

2. Théories. — Pour expliquer les principaux aspects de la liaison hydrogène, plusieurs modèles ou calculs ont été proposés. Ils s'appliquent, en général, à retrouver la stabilité de la liaison, le déplacement et l'élargissement de la bande ν_{AH} dans le spectre infrarouge, moyennant une hypothèse de base sur l'origine des forces de liaison.

Quelques explications anciennes ont vite été trouvées inadéquates. La liaison hydrogène n'est pas une liaison ordinaire et les schémas de pure covalence tels que $[:\ddot{F}: H : \ddot{F}:]^-$ sont impossibles (principe de Pauli). L'hypothèse d'une résonance de structure telle qu'elle a été proposée par Gilette & Sherman [9] est improbable. L'effet de résonance est trop faible pour représenter toute l'énergie de la

liaison, sans compter que dans cette hypothèse la liaison devrait toujours être symétrique [10]. Une explication par la résonance protonique [11] est tout aussi en difficulté : la deutération de la liaison devrait affaiblir considérablement l'énergie de liaison ; dans l'acide acétique, on a constaté au contraire le maintien de sa valeur [12].

L'hypothèse de Pauling [4, 13] est sans doute décisive ; du fait que l'association n'a lieu qu'entre atomes électronégatifs et que H ne peut former qu'une seule liaison covalente, les forces de liaison ont été supposées être du genre polaire. Cette explication semble correcte et elle est à l'origine de la conception électrostatique de la liaison hydrogène. Le terme « électrostatique » doit être précisé ; on sait, d'après Feynmann [14], que si la distribution de charge électronique est connue, les forces qui s'exercent sur les noyaux peuvent toujours être calculées par les lois de l'électrostatique classique. Si l'on dit que la liaison hydrogène est d'origine électrostatique, on entend par là que l'énergie de liaison est essentiellement due à la dyssymétrie de la répartition de la charge le long de la liaison $\text{AH}\dots\text{B}$ et que les effets de délocalisation d'électrons entre H et B sont faibles.

Pour retrouver les propriétés de la liaison hydrogène, il faut donc connaître la distribution de la charge le long de la liaison $\text{AH}\dots\text{B}$. Dans les calculs les plus simples, on remplace la vraie distribution des charges par une distribution simplifiée comprenant un petit nombre de charges ponctuelles ; le reste du calcul s'effectue selon les lois classiques (calculs classiques [15 à 20]). Dans les traitements plus approfondis, la distribution de charge et l'énergie de liaison sont toutes les deux calculées par les méthodes de la mécanique ondulatoire (calculs quantiques [22 à 24]).

1. Modèles classiques. — L'un des premiers calculs quantitatifs dans le cadre du « modèle électrostatique » a été appliqué à la molécule d'eau dans la glace par Bauer & Magat [16]. En distribuant convenablement les charges ponctuelles, ces auteurs ont réussi à obtenir des valeurs raisonnables pour la longueur de la liaison OH, les déplacements $\Delta\nu_{\text{OH}}$ et $\Delta\delta_{\text{OH}}$ (voir, cependant, la critique de Sokolov [21]). Des calculs semblables ont été effectués à leur suite par Davies [17], Lennard-Jones [18], Pople [19] et Fyfe [20] qui ont souligné l'importance des électrons de la paire libre de B [18]. L'objection principale qui peut être formulée à l'égard des modèles classiques est l'arbitraire dans le choix de la distribution des charges représentant la vraie densité électronique de la liaison (fig. 2).

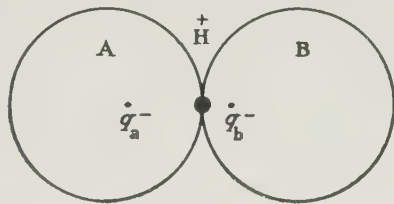
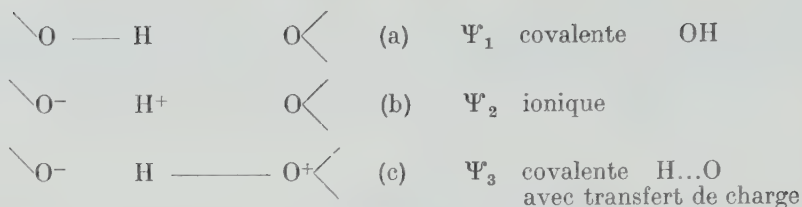


FIG. 2.

2. Calculs quantiques. — Les calculs quantiques les plus anciens ont été effectués dans le cadre de la méthode des « liaisons de valence ». Sokolov [22], Coulson & Danielsson [23] ont introduit les trois structures résonnantes :



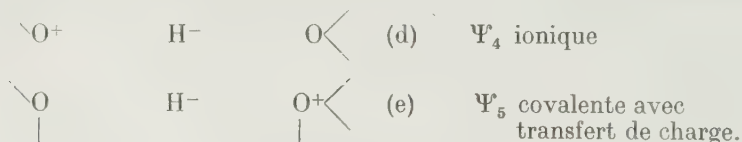
La fonction d'onde totale Ψ du système s'exprime comme combinaison linéaire des fonctions d'onde de chacune des trois structures résonnantes Ψ_i . L'énergie du système s'obtient en minimisant l'expression $\langle \Psi^* \mathcal{H} \Psi \rangle$, $\mathcal{H}$ étant l'hamiltonien du système. Ils évaluent (pour plusieurs distances [23]) les poids w_1 , w_2 , w_3 des trois structures (a), (b), (c) (tableau I).

Leur conclusion est que la liaison hydrogène est essentiellement électrostatique ; la contribution covalente de la structure (c) ne devient appréciable que pour les liaisons courtes.

TABLEAU I

$L_1 + L_2$ (Å) Distance OH...O	L_1 (Å)	w_1 (%)	w_2 (%)	w_3 (%)
2,50	0,8	86,5	10,1	3,4
	1,0	81,6	12,3	6,1
	1,2	80,0	12,0	8,0
2,65	0,8	87,6	10,1	2,3
	1,0	83,5	12,3	4,2
	1,2	82,2	11,8	6,0
2,80	0,8	88,5	10,1	1,4
	1,0	84,9	12,2	2,9
	1,2	84,2	11,6	4,2

Tsubomura [24] traitant le même problème a introduit deux structures supplémentaires (1) pour tenir compte plus complètement des effets de délocalisation :



Il trouve pour la glace une énergie de 8 kcal/mole, la contribution purement « électrostatique » étant de 5 kcal/mole. Malgré l'accord constaté entre les calculs et l'expérience, les conclusions doivent être considérées avec quelques réserves,

(1) Il semble que le poids des structures (d) et (e) soit trouvé trop grand (20 %).

du fait que les calculs sont chargés d'approximations dans l'évaluation des éléments de matrice [$\langle \Psi_i \mathcal{H} \Psi_j \rangle$].

Les traitements plus récents du problème sont tous effectués dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires. Après les calculs très simplifiés de Pimentel [25] et Sanderson [26], Hofacker [27] a présenté une théorie fondée sur le fait que la liaison hydrogène ne perturbe que plutôt faiblement les molécules qui s'associent. Pour décrire un tel complexe, il est raisonnable de partir des fonctions d'onde des molécules composantes I et II. Il construit la fonction complexe formée par des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires (I) de la molécule A-H et celles (II) de la molécule B, revenant en fait à une méthode de perturbation sur les équations de Hartree-Fock. Pour tenir compte de la non-orthogonalité des orbitales moléculaires (I) de la liaison A-H et de celles (II) de B, il est conduit à prendre une base d'orbitales équivalentes ⁽²⁾. Le système eau-alcool est traité (pour plusieurs distances) dans ce formalisme. Empirique, le travail de Paoloni [29] rejoint directement les hypothèses originelles sur la liaison H, insistant particulièrement sur la nécessité d'introduire les orbitales 2s et 2p de l'hydrogène pour reproduire le comportement expérimental de la liaison hydrogène.

Les calculs les plus poussés ont été effectués sur l'ion moléculaire FHF^- ; cet ion représente le système le plus simple contenant une liaison hydrogène. Deux calculs de ce type ont été effectués par Nagahara [30] et par Hamamo [31]. Tous les deux utilisent la méthode du champ autocohérent dans le formalisme de Roothaan [34], mais ne considèrent pas l'interaction de configurations. Nagahara introduit tous les électrons dans une base d'orbitales de Slater, mais trouve un ion instable, cependant que Hamamo avec quelques approximations et des orbitales [33] du genre Hartree-Fock, s'il trouve un ion stable, ne s'attache qu'à estimer le premier potentiel d'ionisation et la valeur approchée de la charge formelle sur H (+ 0,56 e). Sa conclusion est nettement favorable au modèle électrostatique.

Du point de vue de la chimie quantique, les systèmes associés par « pont hydrogène » nécessitent un traitement élaboré entraînant assez de difficultés. En effet, même dans les systèmes où la symétrie moléculaire réduit le volume des calculs nécessaires, des difficultés purement numériques (calcul des intégrales atomiques) se présentent dès l'abord. Ces difficultés s'accroissent par le fait qu'une très bonne fonction d'onde est nécessaire pour décrire de tels systèmes à énergie de liaison très faible. Malgré ces difficultés, un calcul quantique paraît nécessaire pour bien comprendre la nature de la liaison. On peut déterminer, par exemple, la distribution de charge, confirmant ou infirmant ainsi les différents modèles proposés.

Dans le présent travail, nous reprendrons l'étude de la structure électronique de la molécule-ion FHF^- symétrique en utilisant une technique plus élaborée que dans les précédents travaux. Le problème comporte 20 électrons et la méthode d'interaction de configurations paraît ici recommandée. En principe, le calcul

⁽²⁾ Dans le calcul effectif, les orbitales équivalentes sont déduites de celles de Ellison & Shull [28].

a été effectué en prenant comme base les orbitales autocohérentes de l'atome de fluor et celle $1s$ de l'hydrogène. Mais des simplifications ont été introduites pour rendre les calculs plus maniables (voir 1^{re} partie, chap. II. Méthode).

La première partie de l'étude qui suit est constituée par le rappel des principales données expérimentales (chap. I) concernant l'ion FHF^- , l'exposé de la méthode pour obtenir la fonction d'onde, les grandeurs énergétiques, les niveaux excités du spectre électronique (chap. II). Un essai satisfaisant de mécanisation du calcul de la répartition des charges électroniques de la molécule est exposé. Il prouve l'utilité des calculatrices électroniques dans ce genre de calcul qui serait inextricable autrement. La deuxième partie (chap. III) comprend l'ensemble des résultats obtenus par cette étude et leur discussion.

Etant donné le progrès rapide des techniques du calcul automatique, certaines des approximations que nous avons utilisées pourraient être évitées aujourd'hui. Par exemple, toutes les intégrales pourraient être calculées exactement, si l'on disposait d'un programme à cet effet. Cependant, l'automatisation complète d'un tel calcul reste à l'extrême limite des moyens et techniques dont on dispose actuellement. Mais il ne nous semble pas que les conclusions essentielles de notre travail soient affectées par ces approximations.

PREMIÈRE PARTIE

I. Etude de FHF^- . Données expérimentales

1. **Géométrie.** — L'anion FHF^- du cristal ionique KHF_2 (sel de Fremi) est linéaire et symétrique. Plusieurs méthodes l'ont établi avec certitude ; elles indiquent que le proton H est en position médiane correspondant au seul minimum de la courbe d'énergie potentielle. Ces méthodes sont :

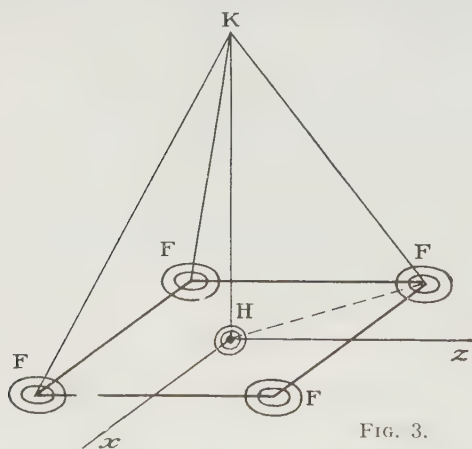


FIG. 3.

a) la diffraction des neutrons [35] par un monocristal de KHF_2 ; sur la figure 3 nous représentons en perspective les courbes d'isodensité dans le plan x, z ;

b) la spectroscopie infrarouge [36 à 38] et Raman [39, 40]. L'ion FHF^- appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$, ses vibrations normales peuvent se schématiser comme l'indique la figure 4. L'assignation

des bandes infrarouges suivant Ketelaar & Vedder [38] confirme la symétrie de FHF^- . Il en est de même pour le spectre Raman étudié par M^{lle} Couture & Mathieu [39] qui trouvent que les seules bandes actives correspondant à ν_1 se situent entre 595 et 604 cm^{-1} ;

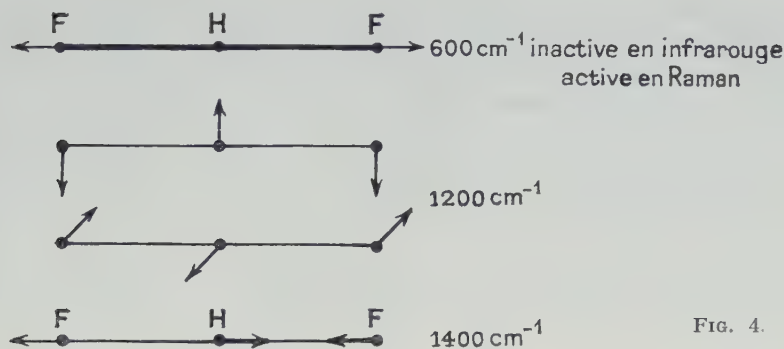


FIG. 4.

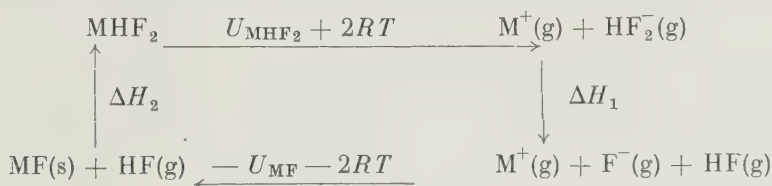
- c) la résonance magnétique protonique [41];
 d) l'étude de la chaleur spécifique du cristal aux basses températures. Pitzer & Westrum [42] en ont déduit l'existence d'un seul minimum d'énergie pour FHF^- ;
 e) l'étude de la constante diélectrique [43];
 f) la distance R_{FF} a été mesurée par la diffraction des rayons X [44]. Cette distance est égale à $2,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $R_{\text{FH}} = R_{\text{FF}}/2$.

2. **Données spectroscopiques.** — Si le spectre ultraviolet de FHF^- ne semble pas avoir été étudié jusqu'à présent à cause de difficultés expérimentales, les spectres infrarouge et Raman sont bien connus et interprétés. Ce spectre infrarouge présente les anomalies caractéristiques dues à la présence de la liaison hydrogène (tableau II).

TABLEAU II

	FH	FHF^-
ν_{valence}	$3\,900 \text{ cm}^{-1}$	$1\,450 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{déformation}}$		$1\,226 \text{ cm}^{-1}$

3. **Grandeurs énergétiques.** — a) *Energie totale.* — Elle se calcule habituellement en ajoutant à l'énergie des atomes constituant la molécule les énergies de formation et l'énergie du point zéro ⁽³⁾. L'énergie de dissociation [$\text{D}(\text{FHF}) \rightarrow \text{FH} + \text{F}^-$] a été déterminée successivement par Ketelaar [45] qui trouve une valeur comprise entre 30 et 50 kcal/mole ⁽⁴⁾ et par Waddington [8] qui trouve $58 \pm 5 \text{ kcal/mole}$ en utilisant le cycle thermodynamique de Born-Haber.



⁽³⁾ L'incertitude sur l'énergie de dissociation étant du même ordre de grandeur que l'énergie du point zéro, nous n'avons pas tenu compte de la correction.

⁽⁴⁾ L'incertitude sur cette estimation provient du fait que l'énergie du réseau cristallin a été très approximativement calculée.

ΔH_1 est l'enthalpie de la réaction $\text{HF}_2^-(\text{g}) \rightarrow \text{F}^-(\text{g}) + \text{HF}(\text{g})$,

ΔH_2 est l'enthalpie de la réaction $\text{MF}(\text{s}) + \text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{MHF}_2(\text{s})$,

U_{MF} est l'énergie du réseau cristallin d'un fluorure alcalin,

U_{MHF_2} est l'énergie du réseau cristallin d'un bifluorure alcalin.

C'est la valeur 58 kcal/mole = 2,52 eV que nous retiendrons. En prenant pour énergie de dissociation de la molécule HF en H + F la valeur [46] de 6,1 eV = 139,9 kcal/mole, on trouve finalement pour l'énergie moléculaire totale expérimentale — 200,549 4 u. a., soit — 5 456,147 eV.

b) *Energie de liaison.* — Etant donnée la symétrie de l'ion, on peut définir l'énergie de liaison comme étant la moitié de l'énergie de formation. On a donc

$$E_L = (E_{\text{FHF}^-} - E_{\text{F}^-} - E_{\text{F}^-} - E_{\text{H}})/2,$$

avec [47] $E_{\text{F}} = -99,804\,3$ u. a., $E_{\text{F}^-} = -99,937\,4$ u. a. et $E_{\text{H}} = -0,5$ u. a.

La valeur expérimentale de l'énergie de liaison est donc $E_L = 4,30$ eV, soit 0,158 0 u. a.

c) *Niveaux électroniques excités et potentiel d'ionisation.* — Ils sont malheureusement inconnus ; seul le premier potentiel d'ionisation a été approximativement évalué à 15,99 eV par Hamamo [31].

II. Méthode

1. *Equation d'onde électronique de l'ion FHF⁻.* — L'ion FHF⁻ possède 20 électrons, son état fondamental est un état singulet $^1\Sigma_g^+$ suivant les notations spectroscopiques habituelles. Dans le cas où l'hamiltonien est indépendant du spin, c'est-à-dire quand on néglige les effets électromagnétiques et l'interaction spin-orbite, l'hamiltonien total des électrons s'écrit en unités atomiques e^2/a_0 , a_0 étant le rayon de Bohr,

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} - \frac{9}{r_{i\text{FA}}} - \frac{9}{r_{i\text{FC}}} - \frac{1}{r_{i\text{H}}} \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}};$$

$r_{i\text{FA}}$, $r_{i\text{FC}}$ et $r_{i\text{H}}$ désignent les distances du i^{me} électron respectivement aux noyaux de fluor F_A et F_C et au proton H ; r_{ij} est la distance mutuelle des électrons i et j . On a disposé les axes z des atomes de fluor en regard l'un de l'autre (fig. 5) ; on conservera cette convention dans toute la suite du calcul.

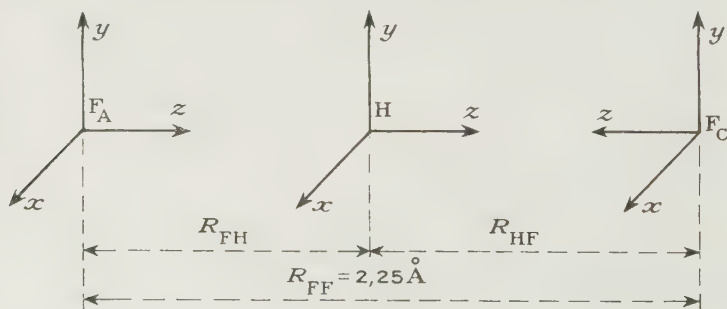


FIG. 5.

2. Choix de la méthode de résolution. — Du point de vue théorique l'un des traitements les plus élaborés que l'on puisse appliquer à l'étude de la structure de la molécule triatomique FHF^- est la méthode d'interaction de configurations. Il est préférable de prendre, comme orbitales atomiques de base, les orbitales autocohérentes de F et de F^- et l'orbitale $1h$ (éventuellement $2h$ de l'hydrogène [29]). Ceci est dû à ce que :

a) l'interaction de configurations, même limitée, tient le mieux compte de l'énergie de corrélation dans la molécule et sa solution converge vers la solution rigoureuse ;

b) la méthode du champ autocohérent est souvent insuffisante pour décrire la structure électronique des ions négatifs [48] ;

c) les liaisons formant l'ion FHF^- sont d'une nature assez particulière, ce qui exige éventuellement l'introduction de l'orbitale $2h$ (au moins pour les états excités) ;

d) l'ion F^- est très mal représenté dans une base d'orbitales de Slater ⁽⁵⁾.

3. La méthode d'interaction de configurations. — La méthode d'interaction de configurations sous sa forme rigoureuse (non limitée) est un procédé mathématique de résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ d'un problème à N électrons. La fonction d'onde électronique totale Ψ , solution de cette équation, est développée en une somme de produits de spinorbitales qui forment une base orthonormale complète dans un sous-espace de Hilbert. Ainsi, la fonction d'onde électronique moléculaire exacte du problème à N électrons peut-elle être atteinte et mise, par exemple, sous la forme d'une série de configurations Φ_j de symétrie donnée, celle de l'état que l'on veut décrire. Ces configurations sont des combinaisons linéaires de déterminants de Slater φ_s bâtis sur les orbitales qui forment une base orthonormale complète :

$$\Psi_i = \sum_j d_j^i \Phi_j ;$$

les d_j^i sont évalués par le principe des variations qui consiste à minimiser la fonctionnelle $\langle \Psi^* \mathcal{H} \Psi \rangle$, $\mathcal{H}$ étant l'hamiltonien du problème. Cette minimisation se ramène à la recherche des valeurs propres de la matrice [$\langle \Phi_i^* \mathcal{H} \Phi_j \rangle$].

4. Choix de la base. — Pratiquement, il est impossible de prendre une base complète, on est forcé de la tronquer. On se limite aux orbitales auxquelles on peut attribuer un sens physique ; ce sont les orbitales atomiques des couches K et L. Les seules configurations dont nous avons tenu compte dans le développement $\Psi_i = \sum_m d_m^i \Phi_m$ sont celles que l'on peut obtenir en excitant les électrons de la couche L. Comme elles sont toutes prises en considération, le recours aux

⁽⁵⁾ L'affinité électronique du fluor calculée à l'aide des orbitales de Slater avec $Z_{1s} = 8,7$, $Z_{2s,2p} = 2,512$ est de $-8,44$ eV au lieu de $3,62$ eV.

orbitales moléculaires autocohérentes n'est pas nécessaire. Les orbitales utilisées sont données dans le tableau III. Ce sont les orbitales de symétrie S_i orthogona-

TABLEAU III

$$\begin{aligned}
 U_1(\Sigma_g^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a + 1s_c) & S_5(\Sigma_u^+) &= 0,011\,66 (2s_a - 2s_c) + \\
 & & & + 0,715\,43 (2pz_a - 2pz_c) \\
 U_2(\Sigma_u^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a - 1s_c) & S_6(\Pi_g) &= 0,708\,24 (2p\pi_a^+ - 2p\pi_c^-) \\
 S_1(\Sigma_g^+) &= 1h & S_7(\Pi_g) &= 0,708\,24 (2p\pi_a^- - 2p\pi_c^-) \\
 S_2(\Sigma_g^+) &= -0,615\,11 (2s_a + 2s_c) & S_8(\Pi_u) &= 0,705\,98 (2p\pi_a^+ + 2p\pi_c^+) \\
 S_3(\Sigma_g^+) &= -0,541\,87 h + 0,187\,37 (2s_a + 2s_c) + & S_9(\Pi_u) &= 0,705\,98 (2p\pi_a^- + 2p\pi_c^-) \\
 & + 0,770\,14 (2pz_a + 2pz_c) \\
 S_4(\Sigma_u^+) &= 0,711\,10 (2s_a - 2s_c)
 \end{aligned}$$

lisées suivant le procédé de Schmidt. Elles sont définies comme combinaisons linéaires d'orbitales χ_s , telles qu'elles forment des bases des représentations irréductibles du groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Les orbitales χ_s du genre Hartree-Fock pour l'atome F ont été empruntées au travail de Karo & Allen [49] (tableau IV) ⁽⁶⁾.

TABLEAU IV

$$\begin{aligned}
 1s &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} P_{1s}(r) & P_{1s}(r) &= \sum_{q=1}^7 f_{1q} x_q \\
 2s &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} P_{2s}(r) & P_{2s}(r) &= \sum_{q=1}^7 f_{2q} x_q \\
 2p_z &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} P_{2p}(r) \cos \theta & P_{2p}(r) &= \sum_{q=1}^{12} f_{3q} x_q \\
 2p_\pi^+ &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} P_{2p}(r) \sin \theta e^{+i\varphi} \\
 2p_\pi^- &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} P_{2p}(r) \sin \theta e^{-i\varphi}
 \end{aligned}$$

$$x_q = N_q r^{n(q)} \exp[-K(q)r] \text{ , } N_q \text{ coefficient de normalisation de } x_q \text{ .}$$

⁽⁶⁾ Nous sommes très reconnaissant envers le Dr A. Karo et le Dr L. C. Allen qui ont bien voulu nous communiquer leur manuscrit.

q	n	K	f_1	f_2	f_3
1	0	12,187	0,116 140 54	0,047 676 11	
2	0	8,189	0,892 426 25	-0,343 197 01	
3	1	14,296	-0,003 054 74	0,015 118 15	
4	1	4,121 1	-0,002 164 72	0,102 717 37	
5	1	2,717 8	-0,005 316 13	0,732 949 97	
6	1	1,646 5	0,001 301 33	0,199 199 21	
7	2	4,5	0,009 854 95	0,052 030 25	
8	1	5,969 6			0,034 466 39
9	1	3,075 9			0,758 191 28
10	1	1,435 7			0,477 743 08
11	1	0,644 17			-0,034 298 98
12	2	4,05			-0,160 546 16

5. **Les simplifications de la méthode.** — a) L'orbitale $2h$ de l'hydrogène n'est pas introduite.

b) L'introduction d'un « cœur » permet de simplifier les calculs, c'est une bonne approximation employée avec succès [50 à 53] dans d'autres études. On considère que les orbitales de symétrie $N(1s_a + 1s_c)$ et $N'(1s_a - 1s_c)$ sont des orbitales moléculaires toujours doublement occupées.

c) Seules sont orthogonalisées entre elles les orbitales atomiques centrées sur le même atome, ce qui revient à négliger les recouvrements entre les orbitales éloignées de 2,125 u. a. et 4,25 u. a. et qui sont effectivement très petits. La qualité de ces approximations a pu être jugée en comparant aux calculs complets de Krauss [54] les résultats qu'a obtenus Higuchi [52, 53] en les utilisant [CH, NH]. On verra par la suite que nous retrouvons des résultats proches de ceux de Karo & Allen sur FH.

6. **Éléments de matrice** — Les configurations Φ_i étant des combinaisons linéaires des déterminants de Slater φ_s , le calcul des éléments de matrice pris entre les configurations Φ_i et Φ_k se ramène à celui des éléments de matrice entre des déterminants φ_s et φ_t . Pour évaluer numériquement ces éléments, on les exprime en fonction des intégrales moléculaires élémentaires, $(S_u|f|S_v)$ et $(S_u S_v|g|S_t S_w)$ étant les intégrales moléculaires élémentaires. En effet, un déterminant de Slater est un produit antisymétrisé de spinorbitales S_i et l'opérateur $\mathcal{H}$ est la somme d'un opérateur monoélectronique

$$f = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} - \frac{9}{r_{iA}} - \frac{9}{r_{iC}} - \frac{1}{r_{iH}} \right) \text{ et d'un opérateur biélectronique } g = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Les éléments de matrice de $\mathcal{H}$ entre deux déterminants de Slater s'écrivent alors [55] :

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \text{éléments} \\ \text{diagonaux} \end{array} \right\} \sum_u (S_u | f | S_u) + \sum_{u,v} [(S_u S_u | g | S_v S_v) - (S_u S_v | g | S_v S_u)] \\
 \\
 \left. \begin{array}{l} \text{éléments non} \\ \text{diagonaux} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (S_u | f | S_{u'}) + \sum_{v \neq u} [(S_u S_{u'} | g | S_v S_{v'}) - (S_u S_v | g | S_v S_{u'})] \\ \text{s'ils ne diffèrent que par une seule spinorbitale, } u_i \rightarrow u'_i ; \\ (S_u S_{u'} | g | S_v S_{v'}) - (S_u S_{v'} | g | S_v S_{u'}) \\ \text{s'ils ne diffèrent que par deux spinorbitales, } u_i \rightarrow u'_i, u_j \rightarrow u'_j ; \\ 0 \quad \text{dans tous les autres cas.} \end{array}
 \end{array}$$

7. Intégrales atomiques. — Les orbitales de symétrie S_i étant des combinaisons linéaires des orbitales atomiques χ_s , le calcul des intégrales moléculaires élémentaires se ramène au calcul des intégrales atomiques $(\chi_s | f | \chi_t)$ et $(\chi_s \chi_t | g | \chi_u \chi_v)$, avec $f = -\Delta/2$, $1/r_i$ et $g = 1/r_{ij}$; on peut les classer en plusieurs catégories :

a) intégrales monocentriques (centre i)

$$\begin{aligned}
 (\chi_i^\alpha | \chi_i^\beta) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_i^\beta(1) d\tau_1, \\
 \left(\chi_i^\alpha \left| \frac{1}{r_i} \right| \chi_i^\beta \right) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \frac{1}{r_{i1}} \chi_i^\beta(1) d\tau_1, \\
 \left(\chi_i^\alpha \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \chi_i^\beta \right) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \left(-\frac{\Delta}{2} \right) \chi_i^\beta(1) d\tau_1, \\
 (\chi_i^\alpha \chi_i^\gamma | \chi_i^\beta \chi_i^\delta) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_i^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i^\gamma(1) \chi_i^\delta(2) d\tau_1 d\tau_2;
 \end{aligned}$$

b) intégrales bicentriques et tricentriques (centres i, j, k)

$$\begin{aligned}
 (\chi_i^\alpha | \chi_j^\beta) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_j^\beta(1) d\tau_1, \\
 \left(\chi_i^\alpha \left| \frac{1}{r_{j1}} \right| \chi_i^\beta \right) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \frac{1}{r_{j1}} \chi_i^\beta(1) d\tau_1, \\
 \left(\chi_i^\alpha \left| \frac{1}{r_{j1}} \right| \chi_j^\beta \right) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \frac{1}{r_{j1}} \chi_j^\beta(1) d\tau_1, \\
 \left(\chi_i^\alpha \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \chi_j^\beta \right) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \left(-\frac{\Delta}{2} \right) \chi_j^\beta(1) d\tau_1, \\
 (\chi_i^\alpha \chi_i^\gamma | \chi_j^\beta \chi_j^\delta) &= \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_j^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i^\gamma(1) \chi_j^\delta(2) d\tau_1 d\tau_2,
 \end{aligned}$$

$$(\chi_j^\alpha \chi_i^\gamma | \chi_i^\beta \chi_j^\delta) = \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_i^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i^\gamma(1) \chi_j^\delta(2) d\tau_1 d\tau_2 ,$$

$$(\chi_i^\alpha \chi_i^\gamma | \chi_i^\beta \chi_j^\delta) = \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_i^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i^\gamma(1) \chi_j^\delta(2) d\tau_1 d\tau_2 ,$$

$$\left(\chi_i^\alpha \left| \frac{1}{r_{k1}} \right| \chi_j^\beta \right) = \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_j^\beta(1) \frac{1}{r_{k1}} d\tau_1 ,$$

$$(\chi_i^\alpha \chi_i^\gamma | \chi_i^\beta \chi_k^\delta) = \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_j^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i^\gamma(1) \chi_k^\delta(2) d\tau_1 d\tau_2 ,$$

$$(\chi_i^\alpha \chi_j^\gamma | \chi_j^\beta \chi_k^\delta) = \int \chi_i^{\alpha*}(1) \chi_j^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^\gamma(1) \chi_k^\delta(2) d\tau_1 d\tau_2 .$$

Dans notre étude, un nombre appréciable d'intégrales atomiques ont dû être calculées.

a) Les intégrales monocentriques ont été calculées exactement à partir des orbitales de Hartree-Fock. Elles sont extraites du travail de Karo & Allen sur FH.

b) Toutes les intégrales polycentriques, sauf celles qui sont tricentriques d'échange $(\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_c)$, ont été calculées en approchant chacune des orbitales atomiques de Hartree-Fock par l'orbitale de Slater correspondante χ . La base des orbitales de Slater comprend les orbitales des couches L et K pour l'atome F.

$$\begin{aligned} 1h &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} e^{-r_b} , & 2p_{z_{a,c}} &= \left(\frac{Z_2^5}{\pi}\right)^{1/2} r e^{-Z_2 r} \cos \theta , \\ 1s_{a,c} &= \left(\frac{Z_1^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Z_1 r} , & 2p_{x_{a,c}} &= \left(\frac{Z_2^5}{\pi}\right)^{1/2} r e^{-Z_2 r} \sin \theta \cos \varphi , \\ 2s_{a,c} &= \left(\frac{Z_2^5}{3\pi}\right)^{1/2} r e^{-Z_2 r} , & 2p_{y_{a,c}} &= \left(\frac{Z_2^5}{\pi}\right)^{1/2} r e^{-Z_2 r} \sin \theta \sin \varphi . \end{aligned}$$

Chaque coefficient des exponentielles est calculé en prenant la moyenne entre ceux de F et de F^- calculés par les règles de Slater [56] : $Z_1 = 8,7$, $Z_2 = 2,512$. On peut voir que l'orbitale de Slater est très proche du terme prépondérant dans le développement des orbitales de Hartree-Fock (tableau IV). Sauf pour les intégrales monoélectroniques, la différence entre les valeurs des intégrales monocentriques diélectroniques calculées avec les orbitales de Hartree-Fock et avec celles de Slater est faible. Le calcul des intégrales avec les orbitales de Slater a été effectué à l'aide de la machine électronique Whirlwind par P. Merryman, F. J. Corbato et A. D. McLean, que nous remercions pour leur aide. Seules, les intégrales tricentriques d'échange ont été approchées par la formule de Mulliken [57]. Ce sont, en fait, des intégrales de très faible valeur.

Dans l'appendice II, nous donnons la valeur en e^2/a_0 de toutes les intégrales utilisées. Les distances interatomiques sont prises égales à $2,125 a_0$ pour R_{FH} et à $4,25 a_0$ pour R_{FF} ($a_0 = 0,5293 \text{ \AA}$).

8. Fonction d'onde d'interaction de configurations. — Avec les approximations déjà énumérées, le calcul de l'interaction de configurations est complètement défini. Avec N spinorbitales de symétrie et n électrons, on peut construire $N!/[n!(N-n)!]$ déterminants. L'introduction d'un « cœur » réduit N et n ; on a $N = 18$, $n = 16$, ce qui conduit à 153 déterminants. La symétrie du problème permet de réduire l'ordre du déterminant séculaire. Il se décompose en produit de plusieurs blocs. Celui correspondant à l'état fondamental est d'ordre 11 et ceux des états excités sont d'ordre inférieur. Toutes ces équations séculaires sont résolues à l'aide de la calculatrice IBM 704.

9. Contrôle sur FH. — Pour apprécier la validité des approximations introduites (voir § II.5), nous avons mené en parallèle à l'étude de FHF^- et avec les mêmes approximations, le calcul de la molécule FH étirée, $R_{\text{F-H}} = 1,125 \text{ \AA}$ (2,125 u. a.). Les résultats sont satisfaisants, très comparables à ceux de Karo & Allen. Nous trouvons pour l'énergie de liaison une valeur quelque peu plus élevée que celle donnée pour la même distance par Karo & Allen, tandis que le calcul de la population atomique donne pratiquement les mêmes résultats.

10. Etude de la répartition des charges. — Les fonctions d'onde Ψ_i une fois calculées, nous avons fait trois études de la répartition de la charge électronique autour des noyaux. Ce sont :

a) l'étude de la densité électronique ρ dans un plan ; b) l'étude de la fonction δ [59, 60] ; c) l'étude de la population électronique selon Mulliken [62].

a) Etant données la complexité de notre fonction d'onde Ψ_i et celle des orbitales de base, ce calcul n'est possible pratiquement qu'à l'aide des calculatrices électroniques. Nous avons écrit un programme (appendice III) pour le calcul automatique des fonctions ρ et δ . Un formalisme matriciel est commode pour construire simplement ce programme. Nous partons de l'expression [58]

$$(1) \quad \rho(\vec{r}) = \int \Psi^* \sum_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \Psi \, d\tau ;$$

l'indice i est relatif au i^{me} électron et la sommation porte sur tous les électrons ; la fonction $\delta(\vec{r}_i - \vec{r})$ est la fonction de Dirac. Si Ψ est une fonction d'interaction de configurations, l'expression (1) s'évalue aisément. En effet, d'après les règles de calcul des éléments de matrice d'un opérateur monoélectronique M pris entre des déterminants de Slater, tout élément $\int \Phi_m^* \sum_i M_i \Phi_n \, d\tau$ peut se mettre sous

la forme $\sum_{u,t} a_{u,t} (S_u^* | M | S_t)$; pour $M_i = \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$ ceci conduit à

$$\sum_{u,t} a_{u,t} S_u^*(\vec{r}_i) S_t(\vec{r}_i) ,$$

ce qui donne, avec $\Psi = \sum_m d_m \Phi_m$,

$$(2) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{m,n} d_m d_n \int \Phi_m^* \sum_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \Phi_n d\tau = \sum_{u,t} D_{u,t} S_u S_t.$$

Φ_m sont les déterminants de Slater composant la fonction Ψ_i et d_m les poids correspondants, les S_u sont les orbitales moléculaires de symétrie orthogonales sur lesquelles les déterminants sont bâtis. Pour les S_u qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques autocohérentes χ_t ,

$$S_u = \sum_t C_{ut} \chi_t,$$

l'équation (2) prend la forme cherchée

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{s,t,u,v} D_{st} C_{su} C_{tv} \chi_u^*(\vec{r}) \chi_v(\vec{r})$$

ou, sous forme matricielle,

$$\rho = \chi^+ \mathbf{C}^+ \mathbf{D} \mathbf{C} \chi,$$

$\mathbf{C}^+ \mathbf{D} \mathbf{C}$ est une matrice, χ^+ un covecteur, χ un vecteur, ρ un scalaire représentant la valeur de la densité au point $\vec{r}$.

b) *Fonction δ .* — Cette fonction, introduite par R. Daudel [59], donne une idée des déplacements des charges consécutifs à l'établissement d'une liaison. La fonction δ est définie en un point comme différence entre la vraie densité électronique ρ de l'ion et la densité ρ_F que l'on aurait si l'on pouvait rapprocher les atomes formant la molécule sans les déformer. Dans notre cas, ρ_F est définie par

$$\rho_F = \frac{1}{2} (\rho_{FA} + \rho_H + \rho_{FC^-}) + \frac{1}{2} (\rho_{FA^-} + \rho_H + \rho_{FC});$$

ρ_{FA} , ρ_{FC} , ρ_H , ρ_{FA^-} , ρ_{FC^-} sont respectivement les moyennes isotropiques des densités atomiques des deux noyaux de fluor, de l'hydrogène et des deux ions négatifs de fluor. La fonction δ étant de la même nature que la fonction ρ , son calcul est inclus dans le même programme automatique que celui de ρ .

c) *Répartition des charges.* « *Population de Mulliken généralisée* ». — Cette méthode d'analyse de la répartition des charges a été proposée d'abord par Mulliken [62] dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires, pour les molécules diatomiques. Une charge pour chaque orbitale moléculaire i peut être calculée sur chaque atome K :

$$N(i, K) = N(i) < S_i | \Delta_K | S_i > ,$$

Δ_K étant l'opérateur qui restreint le développement de l'orbitale moléculaire aux seules orbitales atomiques centrées sur K , $N(i)$ étant le nombre d'occupation de l'orbitale i (soit 0, 1 ou 2). En généralisant ce formalisme à notre cas, nous avons défini une charge sur l'atome H comme étant

$$N(H) = \sum_{i,j} D_{ij} < S_i | \Delta_K | S_j > ;$$

$[D_{ij}]$ est la matrice déjà définie par cette notation dans le calcul de la densité ρ ; i et j définissent la i^{me} et la j^{me} orbitales moléculaires.

DEUXIÈME PARTIE

III. Résultats et discussion

1. **Etat électronique fondamental $^1\Sigma_g^+$.** — Cet état est un état singulet ayant une projection de moment angulaire total nulle sur la ligne des noyaux, sa composante totale de spin est elle aussi nulle. La fonction d'onde de cet état, obtenue en appliquant la méthode décrite dans le paragraphe précédent, est reproduite ci-dessous. Les autres états excités (sauf $^3\Sigma_g^+$) présentent moins d'intérêt et leurs fonctions d'onde ne sont pas présentées en détail (pour la liste de leurs configurations, cf. appendice I).

$$1. \text{ Fonction d'onde } ^1\Sigma_g^+. \quad \Psi = \sum_{s=1}^{11} d_s \Phi_s, \quad N = \frac{1}{\sqrt{20!}}.$$

$$\Phi_1 = N \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 \mid, \\ d_1 = -0,294\,323;$$

$$\Phi_2 = N \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 \mid, \\ d_2 = -0,299\,641;$$

$$\Phi_3 = N \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 \mid, \\ d_3 = -0,372\,311;$$

$$\Phi_4 = N \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 \mid, \\ d_4 = +0,007\,577;$$

$$\Phi_5 = N \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 \mid, \\ d_5 = +0,039\,082;$$

$$\Phi_6 = \frac{N}{\sqrt{2}} \left[\mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 \mid - \right. \\ \left. - \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_3 S_3 \bar{S}_4 S_4 \bar{S}_5 S_5 \bar{S}_6 S_6 \bar{S}_7 S_7 \bar{S}_8 S_8 \bar{S}_9 S_9 \bar{S}_9 \mid \right], \\ d_6 = -0,439\,507;$$

$$\Phi_7 = \frac{N}{\sqrt{2}} \left[\mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_2 S_2 \bar{S}_3 S_3 \bar{S}_4 S_4 \bar{S}_5 S_5 \bar{S}_6 S_6 \bar{S}_7 S_7 \bar{S}_8 S_8 \bar{S}_9 S_9 \bar{S}_9 \mid - \right. \\ \left. - \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_4 S_4 \bar{S}_5 S_5 \bar{S}_6 S_6 \bar{S}_7 S_7 \bar{S}_8 S_8 \bar{S}_9 S_9 \bar{S}_9 \mid \right], \\ d_7 = -0,506\,255;$$

$$\Phi_8 = \frac{N}{\sqrt{2}} \left[\mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 \mid - \right. \\ \left. - \mid U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_3 S_3 \bar{S}_4 S_4 \bar{S}_5 S_5 \bar{S}_6 S_6 \bar{S}_7 S_7 \bar{S}_8 S_8 \bar{S}_9 S_9 \bar{S}_9 \mid \right], \\ d_8 = 0,480\,852\,7;$$

$$\begin{aligned}\Phi_9 &= \frac{N}{\sqrt{2}} [| U_1 \bar{U}_1 \bar{U}_2 U_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 | - \\ &\quad - | U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 |], \\ d_9 &= -0,026\,953 ; \\ \Phi_{10} &= \frac{N}{\sqrt{2}} [| U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 | - \\ &\quad - | U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 |], \\ d_{10} &= -0,033\,792 ; \\ \Phi_{11} &= \frac{N}{\sqrt{2}} [| U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 | - \\ &\quad - | U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 |], \\ d_{11} &= -0,028\,960 .\end{aligned}$$

Les d_i sont les composantes du vecteur propre associé à la valeur propre la plus basse de l'équation séculaire.

2. *Energie totale.* — L'énergie totale est la somme de deux quantités : l'énergie de répulsion entre les noyaux qui a pour expression

$$2 \frac{Z_F Z_H}{R_{FH}} + \frac{Z_F^2}{R_{FF}},$$

elle est égale à $8,466\,4 + 19,049\,41$ u. a. ;

l'énergie électronique moléculaire, elle est la valeur propre la plus basse de $[< \Psi^* \mathcal{H} \Psi >]$, elle est égale à $-227,090\,0$ u. a. Nous trouvons ainsi une énergie totale de $-199,574\,2$ u. a., ce qui représente 99,51 % de la valeur expérimentale.

3. *Théorème du viriel.* — Le rapport V/T entre l'énergie potentielle V et l'énergie cinétique T est trouvé égal à $-429,658\,2/202,568\,2 = -2,121$ au lieu de $-2,000$ exactement, valeur prévue par le théorème du viriel. Il faut, cependant, considérer que le critère du théorème du viriel est extrêmement sensible au choix de la fonction d'onde.

4. *Energie de liaison.* — Nous avons déjà donné la définition de l'énergie de liaison comme étant $\frac{1}{2}(E_{\text{FHF}^-} - E_F - E_{\text{F}^-} - E_H)$. Cette définition, comme toute définition de l'énergie de liaison d'une molécule polyatomique, est, en une certaine mesure, arbitraire. Elle est définie comme la demi-différence entre l'énergie de la molécule liée et l'énergie de la molécule dissociée pour laquelle les distances internucléaires sont infinies, quand R_{FH} et $R_{\text{FF}} \rightarrow \infty$, $\text{FHF}^- \rightarrow \text{F} + \text{F}^- + \text{H}$, ces atomes étant alors dans leur état fondamental.

L'état fondamental de l'atome F est un état ^2P , caractérisé par projection du moment angulaire sur l'axe z égale à $\hbar$ et une projection de spin total $+\hbar/2$. On peut décrire cet état par la fonction

$$\Phi = N | 1s \overline{1s} 2s \overline{2s} 2pz \overline{2px} 2py \overline{2py} |, \quad N = 1/\sqrt{9!}.$$

L'énergie de F se calcule avec les intégrales monocentriques qui sont calculées exactement. Cette énergie est égale à $-99,405\,94$ u. a.

L'état fondamental de l'ion F^- est un état 1S de moment angulaire et de spin total tous deux nuls. Dans les mêmes conditions, on peut écrire la fonction d'onde de l'ion F^-

$$\Phi = | 1s \overline{1s} 2s \overline{2s} 2px \overline{2px} 2py \overline{2py} 2pz \overline{2pz} |, \quad N = 1/\sqrt{10!}.$$

L'énergie de l'ion F^- est égale à $-99,313\,40$ u. a.

Avec les valeurs précédentes calculées pour E_{FHF^-} , E_{F^-} , E_F , E_H , on trouve $E_1 = 0,177\,41$ u. a., soit $4,83$ eV. Cette valeur se compare très favorablement à l'expérience qui donne $4,30$ eV pour l'énergie de liaison de FHF^- .

La mécanique ondulatoire permet, en conséquence, d'expliquer la stabilité de l'ion, bien qu'il faille penser qu'une partie de l'accord constaté entre la théorie et l'expérience soit légèrement fortuite. Le fait que la valeur théorique de l'énergie de liaison est supérieure à la valeur expérimentale est probablement dû :

1° aux approximations utilisées dans le calcul ;

2° à ce que l'un des produits de dissociation (F^-) reste assez mal représenté dans la base utilisée.

Malgré l'emploi d'orbitales atomiques autocohérentes, l'énergie de liaison est en quelque sorte « artificiellement » relevée. Cependant, il ne nous semble pas que l'introduction de l'orbitale $2h$ puisse changer appréciablement ces résultats.

5. Répartition des charges électroniques dans l'état fondamental. — a) La densité électronique est calculée suivant la méthode exposée en utilisant les orbitales de Hartree-Fock du fluor pour tous les points d'un plan contenant la molécule. Dans la figure 6, nous donnons les courbes d'isodensité. On peut voir que la plus grosse partie de la charge est concentrée autour des atomes de fluor, les lignes de niveau autour de ces atomes se resserrant considérablement ; par contre la densité sur H est faible. On peut remarquer aussi une polarisation du nuage électronique autour de F dans la direction de H. On pouvait s'attendre à ces résultats dont nous retrouvons, d'ailleurs, confirmation expérimentale dans le récent travail de McDonald [61] (la densité électronique expérimentale sur H est de $2,1\,e/\text{\AA}^3$, notre valeur est de $1,8\,e/\text{\AA}^3$, soit $0,27\,e/u.\,a.^3$; le point $\rho_{\min}$ se situe à $0,35\,\text{\AA}$ de H expérimentalement, nous le trouvons théoriquement situé à $0,29\,\text{\AA}$ de H).

b) Les déplacements de la charge consécutifs à la formation de la liaison sont étudiés à l'aide de la fonction $\delta(\vec{r})$ définie précédemment. Cette fonction $\delta(\vec{r})$ est calculée dans tout un plan contenant la molécule. La fonction $\delta(\vec{r})$ est négative dans les régions où la formation de la liaison diminue la densité électronique et positive là où elle l'augmente. Les courbes $\delta(\vec{r}) = \text{Cte}$ sont données dans la figure 7. La région où $\delta(\vec{r})$ est négatif se place entre les deux atomes de fluor. Le nombre total d'électrons déplacés, calculé par intégration numérique dans le volume où $\delta(\vec{r}) < 0$, est égal à $0,6$ électron. Cette conclusion est en désaccord formel avec les conclusions de McDonald, mais il semble que ce désaccord ne soit

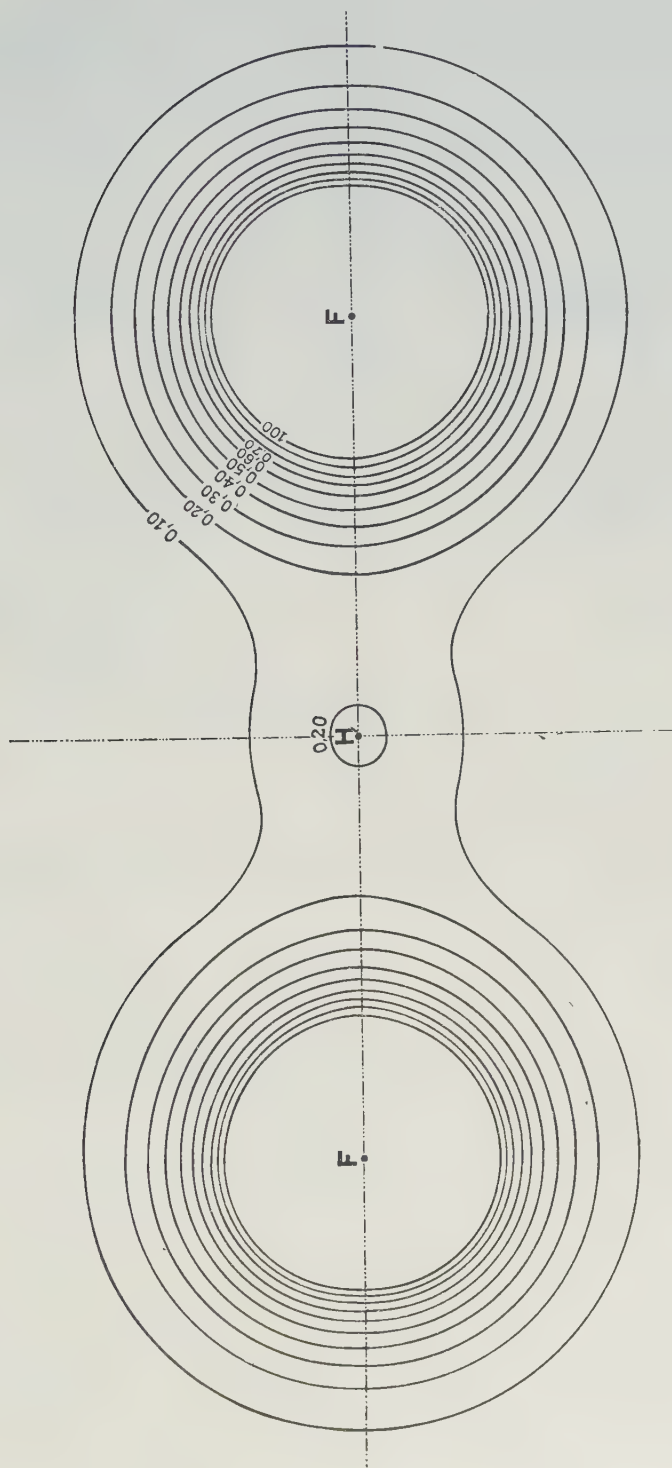


FIG. 6. — Les courbes d'isodensité de FHF^- dans son état fondamental ; les parties autour des noyaux du fluor ne sont pas dessinées, les lignes étant trop serrées.

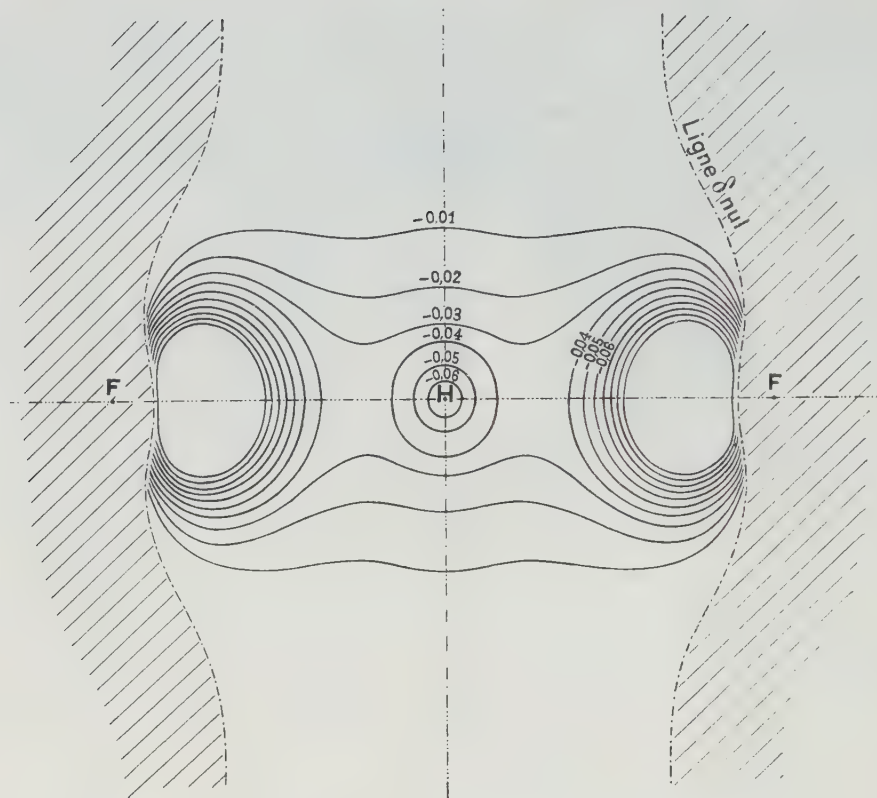


FIG. 7. — Les courbes $\delta = \text{Cte}$ de FHF^- dans son état fondamental. Les régions hachurées ($\delta > 0$) sont les régions où la formation de la liaison accumule les électrons ; dans la région non hachurée ($\delta < 0$), la densité électronique diminue après la formation de la liaison.

qu'apparent, il provient probablement de la différence des définitions des densités différentielles (7).

c) On peut assez rapidement avoir une idée grossière de la répartition des charges par l'analyse des populations atomiques [62]. Il ne faut pas, cependant, attacher beaucoup trop de signification à cette analyse qui est assez sensible au choix des orbitales de base.

Nous avons trouvé que H est formellement porteur d'une charge positive ($+0,14 e$) : $\text{F}^{-0,57} \text{H}^{+0,14} \text{F}^{-0,57}$. Dans ce groupe de résultats, on reconnaît les traits essentiels du modèle électrostatique de la liaison hydrogène.

(7) La densité différentielle qu'utilise McDonald est définie comme différence entre la vraie densité de l'ion FHF^- et les densités des atomes neutres de fluor. McDonald intègre cette quantité sur une sphère centrée sur H et de rayon R_{FH} . Il trouve une valeur voisine de 1 (quoique légèrement inférieure à 1) et en conclut que la migration de charge est inexistante. On peut, cependant, démontrer que même si H était complètement ionisé, le nombre d'électrons dans cette sphère ne serait que très peu inférieur à 1. Ceci est dû au fait que les électrons placés sur F contribuent à la densité dans la sphère définie précédemment.

2. **Etats électroniques excités de l'ion.** — A chacune des valeurs propres de l'équation séculaire correspond l'énergie d'un état excité de l'ion. Tous les niveaux d'énergie des états excités que donne la méthode ont été calculés. Comme nous aurons besoin de la fonction d'onde du premier état excité $^3\Sigma_g^+$ dans le calcul de la répartition des charges électronique dans cet état, nous donnons l'expression de la fonction ci-dessous. Elle correspond à une équation séculaire du quatrième ordre.

1. *Fonction d'onde de l'état $^3\Sigma_g^+$.* $N = 1/\sqrt{20!}$.

$$\Phi_1 = \frac{N}{\sqrt{2}} [| U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 | + \\ + | U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 \bar{S}_1 S_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 |], \\ d_1 = 0,329\,248\,2 ;$$

$$\Phi_2 = \frac{N}{\sqrt{2}} [| U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 S_2 \bar{S}_2 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 | + \\ + | U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 |], \\ d_2 = 0,687\,434\,3 ;$$

$$\Phi_3 = \frac{N}{\sqrt{2}} [| U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 | + \\ + | U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 \bar{S}_2 S_3 S_4 \bar{S}_4 S_5 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 |], \\ d_3 = -0,644\,830\,7 ;$$

$$\Phi_4 = \frac{N}{\sqrt{2}} [| U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 S_4 \bar{S}_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 | + \\ + | U_1 \bar{U}_1 U_2 \bar{U}_2 S_1 \bar{S}_1 S_2 \bar{S}_2 S_3 \bar{S}_3 \bar{S}_4 S_5 S_6 \bar{S}_6 S_7 \bar{S}_7 S_8 \bar{S}_8 S_9 \bar{S}_9 |], \\ d_4 = 0,056\,772\,1 .$$

2. **Niveaux excités supérieurs.** — Pour les états excités supérieurs, nous donnons dans le tableau V les énergies des transitions électroniques telles qu'elles ressortent de nos calculs.

Ce tableau montre que les niveaux excités sont extrêmement hauts, le premier d'entre eux $^3\Sigma_g^+$ se situe à 19,6 eV au-dessus de l'état fondamental. Cependant, ces résultats doivent être considérés avec réserve ; au-dessus de 20 eV les niveaux se resserrent et peut-être touche-t-on au continuum. Dans cette dernière hypothèse, il est impossible de représenter correctement l'un de ces états sans élargir la base de représentation. Il paraît, cependant, que ces résultats indiquent essentiellement que l'ion FHF⁻ ne possède qu'un seul état stable. Nous ferons remarquer que le même calcul pour les niveaux

TABLEAU V

Transition	Energie (eV)	Type
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^+$	19,62	interdite
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^+$	20,91	interdite
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_g$	21,33	interdite
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_u$	21,58	interdite
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$	23,93	permise
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_g$	24,01	interdite
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$	24,03	permise
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$	25,36	interdite

excités donne une répartition tout à fait raisonnable pour la molécule FH. Nous trouvons le niveau excité le plus bas de cette molécule à 8,43 eV et au-dessus du niveau fondamental, valeur qui semble être confirmée par l'expérience ⁽⁸⁾ (Safari [63]). La non-existence d'états excités stables ressort plus nettement de l'examen du diagramme de corrélation entre les états de FHF⁻ et les produits de dissociation FH + F⁻ et FH⁻ + F.

3. *Diagramme de corrélation.* — Pour pouvoir tracer le diagramme de corrélation (fig. 8) entre la molécule FHF⁻ et ses produits de dissociation FH + F⁻

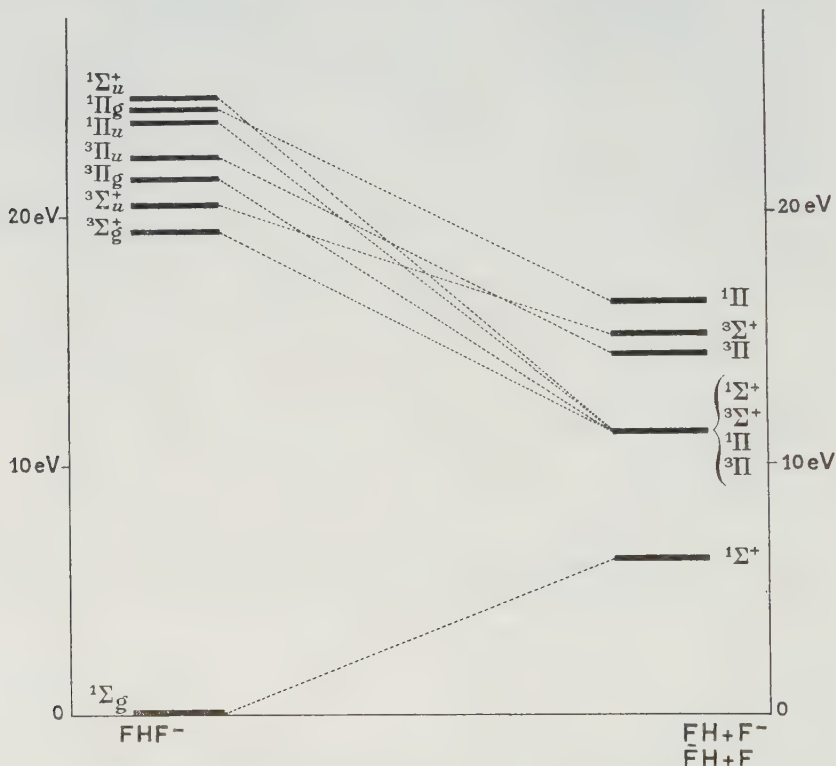


FIG. 8. — Diagramme de corrélation entre les états de FHF⁻ et ceux du système FH + F⁻.

et FH⁻ + F, nous avons calculé les niveaux énergétiques de FH, F⁻ H, F, F⁻. Le tracé du diagramme revient à relier entre eux et dans un ordre croissant les états successifs de même symétrie de la molécule FHF⁻ et de ses produits de dissociation, en observant la règle de non-croisement ($\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Pi \rightarrow \Pi$) [64]. On se rend compte par l'examen du diagramme que, seul l'état fondamental $1\Sigma_g^+$ se trouve stabilisé lorsque l'on rapproche F⁻ de FH. Ce résultat n'est peut-être

⁽⁸⁾ Le gaz FH est transparent au-dessus de 1 600 Å ; une bande s'amorce vers 1 600 Å qui possède probablement son maximum vers 1 460 Å (8,49 eV).

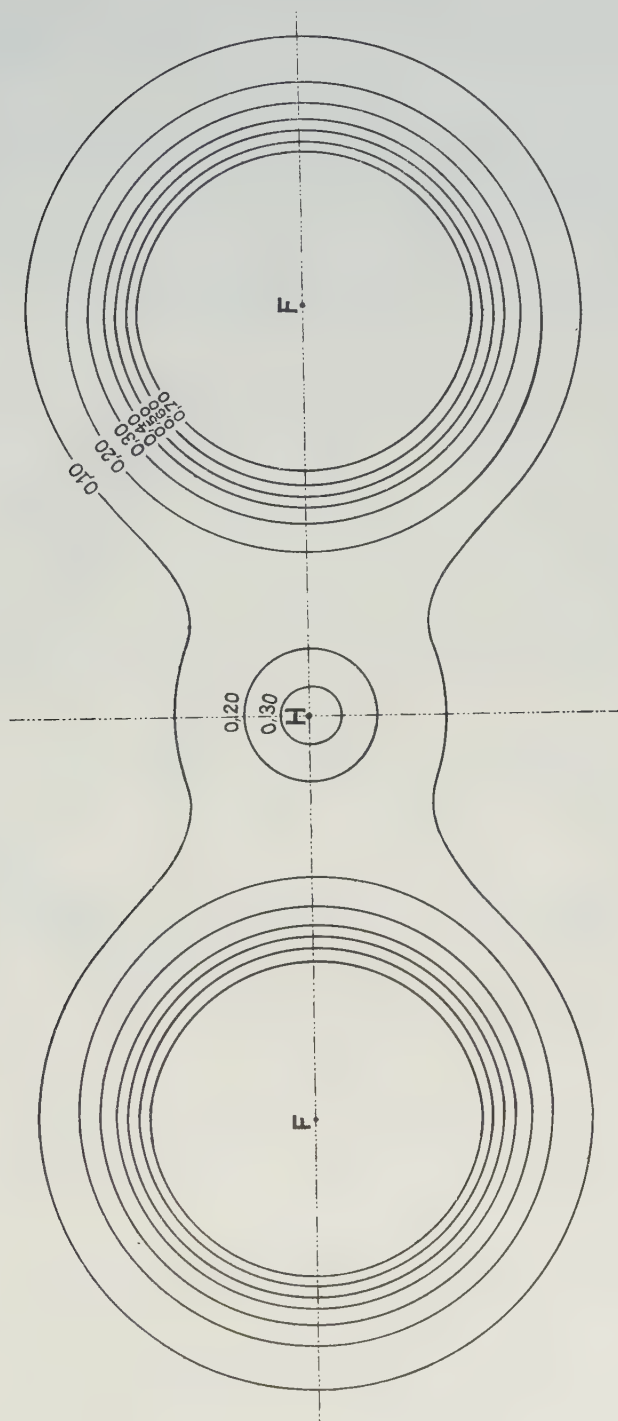


FIG. 9. — Les courbes d'isodensité de FHF^- dans son état électronique excité $^3\Sigma_g^+$; on remarque l'augmentation par rapport à l'état fondamental (fig. 6) de la densité électronique autour de H.

pas tout à fait inattendu, étant donné ce que l'on sait sur les ions négatifs qui ne possèdent, en général, qu'un nombre très restreint d'états stables [65].

4. *Répartition des charges dans le premier état excité.* — Nous avons repris pour cet état $^3\Sigma_g^+$ la même étude des fonctions $\delta(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$ que pour l'état fondamental. Sur la figure 9, on peut voir que la densité électronique sur H est plus forte que pour l'état fondamental (fig. 6). L'étude de la fonction $\delta(\vec{r})$ est ici assez intéressante ; elle fournit un argument en faveur de la non-stabilité de l'ion dans l'état $^3\Sigma_g^+$. Le tracé des courbes $\delta(\vec{r}) = \text{Cte}$ (fig. 10) fait apparaître une accumulation de charge négative autour de H. L'apport d'électrons dans la région autour

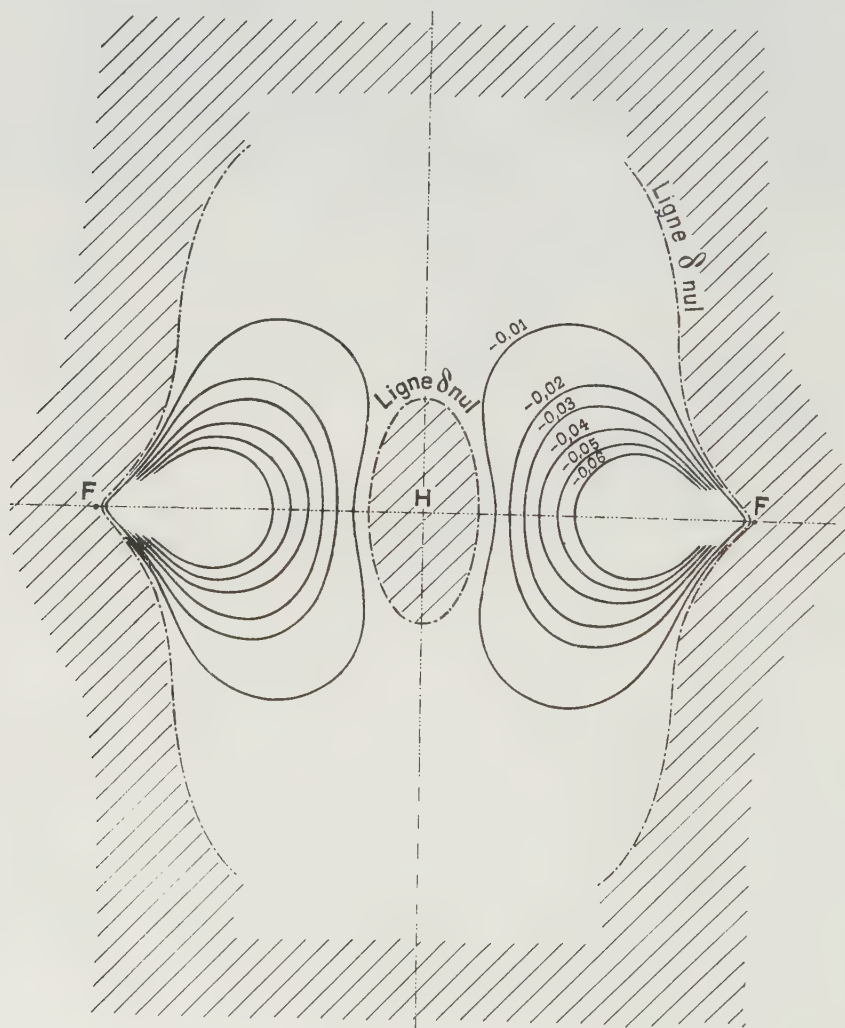


Fig. 10. — Les courbes $\delta = \text{Cte}$ pour l'état excité $^3\Sigma_g^+$; dans la région autour de H, il y a un apport d'électrons.

de H est évalué par intégration numérique à $+ 0,01$ électron. Ceci doit empêcher l'ion d'être stable.

CONCLUSIONS

En résumé, nous avons calculé avec certaines approximations la fonction d'onde électronique de l'ion moléculaire FHF^- . Aucun paramètre empirique n'a été introduit dans le calcul des grandeurs moléculaires. Les conclusions tirées de cette étude sont les suivantes :

1° si l'emploi des méthodes très élaborées de la mécanique ondulatoire semble nécessaire pour expliquer la nature de la liaison hydrogène dans l'ion FHF^- , le traitement théorique de cette liaison est plus délicat que celui des liaisons chimiques ordinaires ;

2° notre calcul rend bien compte de la stabilité de l'ion ;

3° l'énergie totale est bien rendue à 99,51 % ;

4° il semble que l'introduction de l'orbitale $2h$ de l'hydrogène ne modifierait pas significativement les résultats valables pour l'état fondamental. Le contraire est probablement vrai pour les états excités ;

5° l'examen du diagramme de corrélation montre qu'il n'y a qu'un seul état électronique stable. L'étude de la fonction $\delta(\vec{r})$ du premier état excité confirme ce résultat ;

6° la migration de charge va dans le sens prédit par le modèle électrostatique qui décrit donc valablement du point de vue qualitatif une liaison même aussi courte.

Nous tenons à exprimer notre très profonde reconnaissance et notre gratitude à M^r le Professeur R. Daudel, Directeur du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, qui a dirigé notre recherche. Nos vifs remerciements s'adressent particulièrement à M^r S. Bratož dont les conseils et les encouragements nous ont été extrêmement profitables. Nous remercions également M^r C. Moser pour des discussions intéressantes, ainsi que le Fonds Européen de Calcul Scientifique pour le subside qui nous a permis d'utiliser l'ordinateur IBM 704 de la Compagnie IBM France.

APPENDICE I

Déterminants contribuant aux fonctions d'onde des états excités de FHF^- (on notera $i, \bar{i}$ pour S_i et $\bar{S}_i$)

Etat $^3\Sigma_g$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} |]$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} 7 \bar{7} 8 \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} 7 \bar{7} 8 \bar{9} |]$$

Etat $^1\Sigma_u^-$

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | - | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | - \\ - | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{9} \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{9} \bar{9} |]$$

Etat $^3\Sigma_u^+$

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | - \\ - | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{9} \bar{9} | - | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{9} \bar{9} |]$$

Etat Π_g^1

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} | - | \dots \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} |]$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} | - | \dots 1 \bar{1} 2 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} |]$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} | - | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} |]$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | - | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} |]$$

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | - | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} |]$$

Etat Π_g^3

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} | + | \dots \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} |]$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} |]$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} 8 \bar{8} 9 \bar{9} |]$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} |]$$

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} \bar{7} \bar{7} 8 \bar{8} \bar{9} |]$$

Etat $^3\Delta_u$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} 7 \bar{8} 8 \bar{9} | + | \dots 1 \bar{1} 2 \bar{2} 3 \bar{3} 4 \bar{4} 5 \bar{5} 6 \bar{6} 7 \bar{8} 8 \bar{9} |]$$

Niveaux excités de FH (théorie)

Transition	Energie (eV)	Type
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$	8,43	interdite
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Sigma^+$	8,99	interdite
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$	10,72	permise
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$	13,86	permise

APPENDICE II

Valeur numérique des intégrales atomiques en u. a.

Intégrales monoélectroniques

Intégrales cinétiques (monoélectroniques)

$(1s_a \mid -\Delta/2 \mid 1s_a)$	37,255 68	$(2s_a \mid -\Delta/2 \mid 2s_c)$	— 0,010 87
$(2s_a \mid -\Delta/2 \mid 2s_a)$	4,103 28	$(2s_a \mid -\Delta/2 \mid 2p_{\sigma c})$	— 0,013 35
$(2p_{\sigma a} \mid -\Delta/2 \mid 2p_{\sigma a})$	3,337 82	$(2p_{\sigma a} \mid -\Delta/2 \mid 1s_b)$	0,131 28
$(2p_{x a} \mid -\Delta/2 \mid 2p_{x a})$	3,337 82	$(2p_{\sigma a} \mid -\Delta/2 \mid 2p_{\sigma c})$	— 0,014 99
$(1s_b \mid -\Delta/2 \mid 1s_b)$	0,500 00	$(2p_{x a} \mid -\Delta/2 \mid 2p_{x c})$	— 0,002 84
$(2s_a \mid -\Delta/2 \mid 1s_b)$	0,061 15		

Intégrales attraction nucléaire (mono-, di- et tricentriques)

$(1s_a \mid 1/a \mid 1s_a)$	8,630 43	$(2s_c \mid 1/a \mid 2s_c)$	0,235 18
$(2s_a \mid 1/a \mid 2s_a)$	1,450 47	$(2s_c \mid 1/a \mid 2p_{\sigma c})$	0,031 78
$(2s_a \mid 1/a \mid 1s_b)$	0,331 85	$(2p_{\sigma c} \mid 1/a \mid 2p_{\sigma c})$	0,241 36
$(2s_a \mid 1/a \mid 2s_c)$	0,005 71	$(2p_{x c} \mid 1/a \mid 2p_{x c})$	0,232 09
$(2s_a \mid 1/a \mid 2p_{\sigma c})$	0,008 85	$(2s_a \mid 1/b \mid 2s_a)$	0,469 40
$(2p_{\sigma a} \mid 1/a \mid 2p_{\sigma a})$	1,270 22	$(2s_a \mid 1/b \mid 2p_{\sigma a})$	0,125 44
$(2p_{\sigma a} \mid 1/a \mid 1s_b)$	0,190 14	$(2s_a \mid 1/b \mid 1s_b)$	0,247 42
$(2p_{\sigma a} \mid 1/a \mid 2s_c)$	0,007 46	$(2p_{\sigma a} \mid 1/b \mid 2p_{\sigma a})$	0,516 85
$(2p_{\sigma a} \mid 1/a \mid 2p_{\sigma c})$	0,011 38	$(2p_{\sigma a} \mid 1/b \mid 1s_b)$	0,261 83
$(2p_{x a} \mid 1/a \mid 2p_{x a})$	1,270 22	$(2p_{x a} \mid 1/b \mid 2p_{x a})$	0,445 68
$(2p_{x a} \mid 1/a \mid 2p_{x c})$	0,001 43	$(1s_b \mid 1/b \mid 1s_b)$	1,000 00
$(1s_b \mid 1/a \mid 1s_b)$	0,449 43	$(2p_{\sigma a} \mid 1/b \mid 2p_{\sigma c})$	0,024 35
$(1s_b \mid 1/a \mid 2s_c)$	0,105 25	$(2s_a \mid 1/b \mid 2p_{\sigma c})$	0,015 81
$(1s_b \mid 1/a \mid 2p_{\sigma c})$	0,093 40	$(2p_{x a} \mid 1/b \mid 2p_{x c})$	0,002 14
$(2s_a \mid 1/b \mid 2s_c)$	0,010 25		

Intégrales diélectroniques (uni- et dicentriques)

Intégrales monocentriques

(1s _a 1s _a 1s _a 1s _a)	5,356 64	(2s _a 2p _{x_a} 2s _a 2p _{x_a})	0,177 62
(1s _a 2s _a 1s _a 2s _a)	0,090 53	(2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2p _{σ_a})	0,917 71
(1s _a 2p _{σ_a} 1s _a 2p _{σ_a})	0,041 77	(2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2p _{x_a} 2p _{x_a})	0,826 88
(1s _a 2p _{x_a} 1s _a 2p _{x_a})	0,041 77	(2p _{σ_a} 2p _{x_a} 2p _{σ_a} 2p _{x_a})	0,045 41
(2s _a 2s _a 2s _a 2s _a)	0,910 77	(2p _{x_a} 2p _{x_a} 2p _{x_a} 2p _{x_a})	0,917 71
(2s _a 2s _a 2p _{σ_a} 2p _{σ_a})	0,880 67	(2p _{y_a} 2p _{y_a} 2p _{x_a} 2p _{x_a})	0,826 88
(2s _a 2s _a 2p _{x_a} 2p _{x_a})	0,880 67	(2p _{y_a} 2p _{x_a} 2p _{y_a} 2p _{x_a})	0,045 41
(2s _a 2p _{σ_a} 2s _a 2p _{σ_a})	0,177 62	(1s _b 1s _b 1s _b 1s _b)	0,625 00

Intégrales coulombiennes

(2s _a 2s _a 1s _b 1s _b)	0,435 69	(2s _a 2p _{σ_a} 2p _{x_c} 2p _{x_c})	0,030 52
(2s _a 2p _{σ_a} 1s _b 1s _b)	0,089 07	(2s _a 2p _{x_a} 2s _c 2p _{x_c})	0,004 29
(2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 1s _b 1s _b)	0,458 82	(2s _a 2p _{x_a} 2p _{σ_c} 2p _{x_c})	0,001 25
(2p _{x_a} 2p _{x_a} 1s _b 1s _b)	0,424 12	(2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2p _{σ_c} 2p _{σ_c})	0,248 49
(2s _a 2s _a 2s _c 2s _c)	0,235 17	(2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2p _{x_c} 2p _{x_c})	0,237 78
(2s _a 2s _a 2s _c 2p _{σ_c})	0,031 77	(2p _{σ_a} 2p _{x_a} 2p _{σ_c} 2p _{x_c})	0,000 49
(2s _a 2s _a 2p _{σ_c} 2p _{σ_c})	0,241 35	(2p _{x_a} 2p _{x_a} 2p _{x_c} 2p _{x_c})	0,229 36
(2s _a 2s _a 2p _{x_c} 2p _{x_c})	0,232 08	(2p _{x_a} 2p _{x_a} 2p _{y_c} 2p _{y_c})	0,229 12
(2s _a 2p _{σ_a} 2s _c 2p _{σ_c})	0,008 58	(2p _{x_a} 2p _{y_c} 2p _{x_c} 2p _{y_c})	0,000 12
(2s _a 2p _{σ_a} 2p _{σ_c} 2p _{σ_c})	0,034 27		

Intégrales d'échange

(2s _a 1s _b 2s _a 1s _b)	0,096 70	(2s _a 2p _{x_c} 2p _{x_a} 2s _c)	0,000 00
(2p _{σ_a} 1s _b 2p _{σ_a} 1s _b)	0,074 45	(2s _a 2p _{σ_c} 2p _{x_a} 2p _{x_c})	0,000 03
(2p _{x_a} 1s _b 2p _{x_a} 1s _b)	0,015 62	(2s _a 2p _{x_c} 2p _{x_a} 2p _{σ_c})	0,000 01
(2s _a 1s _b 2p _{σ_a} 1s _b)	0,075 29	(2p _{σ_a} 2p _{σ_c} 2p _{σ_a} 2p _{σ_c})	0,000 40
(2s _a 2s _c 3s _a 2s _c)	0,000 08	(2p _{σ_a} 2p _{x_c} 2p _{σ_a} 2p _{x_c})	0,000 01
(2s _a 2s _c 2s _a 2p _{σ_c})	0,000 12	(2p _{σ_a} 2p _{σ_c} 2p _{x_a} 2p _{x_c})	0,000 04
(2s _a 2p _{σ_c} 2s _a 2p _{σ_c})	0,000 18	(2p _{σ_a} 2p _{x_c} 2p _{x_a} 2p _{σ_c})	0,000 01
(2s _a 2p _{x_c} 2s _a 2p _{x_c})	0,000 00	(2p _{x_a} 2p _{x_c} 2p _{x_a} 2p _{x_c})	0,000 01
(2s _a 2s _c 2p _{σ_a} 2p _{σ_c})	0,000 18	(2p _{x_a} 2p _{y_c} 2p _{x_a} 2p _{y_c})	0,000 00
(2s _a 2p _{σ_c} 2p _{σ_a} 2s _c)	0,000 18	(2p _{y_a} 2p _{y_c} 2p _{x_a} 2p _{x_c})	0,000 01
(2s _a 2p _{σ_c} 2p _{σ_a} 2p _{σ_c})	0,000 27	(2p _{y_a} 2p _{x_c} 2p _{x_a} 2p _{y_c})	0,000 00
(2s _a 2p _{x_c} 2p _{σ_a} 2p _{x_c})	0,000 01	(2p _{y_a} 2p _{y_c} 2p _{y_a} 2p _{y_c})	0,000 01
(2s _a 2s _c 2p _{x_a} 2p _{x_c})	0,000 02		

Intégrales hybrides

(2s _a 2s _a 2s _a 1s _b)	0,272 89	(2p _{x_a} 2p _{x_a} 2p _{σ_a} 1s _b)	0,164 06
(2s _a 2s _a 2p _{σ_a} 1s _b)	0,170 92	(2s _a 1s _b 1s _b 1s _b)	0,195 42
(2s _a 2p _{σ_a} 2s _a 1s _b)	0,034 54	(2p _{σ_a} 1s _b 1s _b 1s _b)	0,181 45
(2s _a 2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 1s _b)	0,071 19	(2s _a 2s _a 2s _a 2s _c)	0,005 33
(2s _a 2p _{x_a} 2p _{x_a} 1s _b)	0,020 41	(2s _a 2s _a 2s _a 2p _{σ_c})	0,008 20
(2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2s _a 1s _b)	0,278 57	(2s _a 2s _a 2p _{σ_a} 2s _c)	0,007 18
(2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 1s _b)	0,184 65	(2s _a 2s _a 2p _{σ_a} 2p _{σ_c})	0,010 91
(2p _{σ_a} 2p _{x_a} 2p _{x_a} 1s _b)	0,008 32	(2s _a 2s _a 2p _{x_a} 2p _{x_c})	0,001 38
(2p _{x_a} 2p _{x_a} 2s _a 1s _b)	0,270 05	(2s _a 2p _{σ_a} 2s _a 2s _c)	0,001 14
(2s _a 2p _{σ_a} 2s _a 2p _{σ_c})	0,001 81	(2p _{σ_a} 2p _{x_a} 2p _{σ_a} 2p _{x_c})	0,000 11
(2s _a 2p _{σ_a} 2p _{σ_a} 2s _c)	0,001 75	(2p _{σ_a} 2p _{x_a} 2p _{x_a} 2s _c)	0,000 16

$(2s_a \ 2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2p\sigma_c)$	0,002 77	$(2p\sigma_a \ 2px_a \ 2px_a \ 2p\sigma_c)$	0,000 25
$(2s_a \ 2p\sigma_a \ 2px_a \ 2px_c)$	0,000 25	$(2px_a \ 2px_a \ 2s_a \ 2s_c)$	0,005 19
$(2s_a \ 2px_a \ 2s_a \ 2px_c)$	0,000 22	$(2px_a \ 2px_a \ 2s_a \ 2p\sigma_c)$	0,007 97
$(2s_a \ 2px_a \ 2p\sigma_a \ 2px_c)$	0,000 25	$(2px_a \ 2px_a \ 2p\sigma_a \ 2s_c)$	0,006 94
$(2s_a \ 2px_a \ 2px_a \ 2s_c)$	0,000 46	$(2px_a \ 2px_a \ 2p\sigma_a \ 2p\sigma_c)$	0,010 51
$(2s_a \ 2px_a \ 2px_a \ 2p\sigma_c)$	0,000 75	$(2px_a \ 2px_a \ 2px_a \ 2px_c)$	0,001 39
$(2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2s_a \ 2s_c)$	0,005 62	$(2px_a \ 2px_a \ 2py_a \ 2py_c)$	0,001 34
$(2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2s_a \ 2p\sigma_c)$	0,008 67	$(2px_a \ 2py_a \ 2px_a \ 2py_c)$	0,000 03
$(2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2s_c)$	0,007 67	$(2px_a \ 2py_a \ 2py_a \ 2px_c)$	0,000 03
$(2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2p\sigma_c)$	0,041 72	$(2py_a \ 2py_a \ 2px_a \ 2px_c)$	0,001 34
$(2p\sigma_a \ 2p\sigma_a \ 2px_a \ 2px_c)$	0,001 42	$(2py_a \ 2py_a \ 2py_a \ 2py_c)$	0,001 39
$(2p\sigma_a \ 2px_a \ 2s_a \ 2px_c)$	0,000 08		

Intégrales diélectroniques (tricentriques)

$(2s_a \ 2s_a \ 1s_b \ 2s_c)$	0,105 10	$(2s_a \ 1s_b \ 2pz_a \ 2s_c)$	0,003 06
$(2s_a \ 2s_a \ 1s_b \ 2pz_c)$	0,093 15	$(2s_a \ 1s_b \ 2pz_a \ 2pz_c)$	0,004 41
$(2s_a \ 2pz_a \ 1s_b \ 2s_c)$	0,017 10	$(2s_a \ 1s_b \ 2px_a \ 2px_c)$	0,000 59
$(2s_a \ 2pz_a \ 1s_b \ 2pz_c)$	0,018 00	$(2pz_a \ 1s_b \ 2s_a \ 2s_c)$	0,001 48
$(2s_a \ 2px_a \ 1s_b \ 2px_c)$	0,002 85	$(2pz_a \ 1s_b \ 2s_a \ 2pz_c)$	0,002 16
$(2pz_a \ 2pz_a \ 1s_b \ 2s_c)$	0,109 07	$(2pz_a \ 1s_b \ 2pz_a \ 2s_c)$	0,002 23
$(2pz_a \ 2pz_a \ 1s_b \ 2pz_c)$	0,097 90	$(2pz_a \ 1s_b \ 2pz_a \ 2pz_c)$	0,003 21
$(2pz_a \ 2px_a \ 1s_b \ 2px_c)$	0,000 954	$(2pz_a \ 1s_b \ 2px_a \ 2px_c)$	0,000 41
$(2px_a \ 2px_a \ 1s_b \ 2s_c)$	0,103 12	$(2px_a \ 1s_b \ 2px_a \ 2s_c)$	0,000 00
$(2px_a \ 2px_a \ 1s_b \ 2pz_c)$	0,090 78	$(2px_a \ 1s_b \ 2s_a \ 2px_c)$	0,000 00
$(1s_b \ 1s_b \ 2s_a \ 2s_c)$	0,007 08	$(2px_a \ 1s_b \ 2px_a \ 2pz_c)$	0,000 00
$(1s_b \ 1s_b \ 2s_a \ 2pz_c)$	0,010 58	$(2px_a \ 1s_b \ 2pz_a \ 2px_c)$	0,000 00
$(1s_b \ 1s_b \ 2pz_a \ 2pz_c)$	0,015 73	$(2s_a \ 1s_b \ 1s_b \ 2s_c)$	0,060 07
$(1s_b \ 1s_b \ 2px_a \ 2px_c)$	0,001 77	$(2s_a \ 1s_b \ 1s_b \ 2pz_c)$	0,042 83
$(2s_a \ 1s_b \ 2s_a \ 2s_c)$	0,002 10	$(2pz_a \ 1s_b \ 1s_b \ 2pz_c)$	0,030 54
$(2s_a \ 1s_b \ 2s_a \ 2pz_c)$	0,003 07	$(2px_a \ 1s_b \ 1s_b \ 2px_c)$	0,000 00

APPENDICE III

```

C      BESSIS 1653
C      DENSITES ELECTRONIQUES POUR LES MOLECULES DIATOMIQUES
C      ET TRIATOMIQUES *G. BESSIS* 17 NOV. 59* C.M.O.S.A.*
DIMENSION C(12,12),A(12,12),AR(12),D(12,12),SCR1(24),SCR2(24),SCR3
1(24),MAD1(24),MAD2(24),MAD3(24),COE1S(24),COE2S(24),COE3S(24),X1(2
24),X2(24),X3(24),B(12,180),DENS(180),ROHAT(180),DELDAU(180),RA1(18
30),COE1DS(24),COE2DS(24),COE3DS(24),COE1P(24),COE2P(24),COE3P(24)
REBOBINER 2
118 LIRE 500
INSCR SORTIE BANDE 2,500
LIRE 1,IPOLY,NMAX,MMAX,LMAX,L1,NS1,L2,NS2,L3,NS3,NO1S,NO2S,NO3S,NO
11DS,NO2DS,NO3DS,NO1P,NO2P,NO3P
LIRE 2,((C(I,J),J=1,NMAX),I=1,MMAX)
LIRE 2,((A(I,J),J=1,MMAX),I=1,MMAX)
LIRE 2,(AR(I),I=1,NMAX)
FAIRE 17 I=1,MMAX
IPU=I+1
FAIRE 17 J=IPU,MMAX
A(J,I)=A(I,J)
17 CONTINUER
FAIRE 19 I=1,NMAX
FAIRE 19 J=I,NMAX
D(I,J)=0.
FAIRE 11 K=1,MMAX

```

```

FAIRE 11 IK=1,MMAX
D(I,J)=D(I,J)+C(K,I)*A(K,IK)*C(IK,J)
11 CONTINUER
D(J,I)=D(I,J)
19 CONTINUER
INSCR SORTIE BANDE 2,501
INSCR SORTIE BANDE 2,502,((D(I,J),J=1,NMAX),I=1,NMAX)
LIRE 2,D1,D2,ANGL,RD,DELR,TD,DETET,TMAX
NS1U=NS1+1
NR=NO1S+NO1DS+NO1P
SI(NR)2225,2224,2225
2225 LIRE 2,(SCR1(I),I=1,L1)
LIRE 1,(MAD1(I),I=1,L1)
SI(NO1S-1)2226,2227,2226
2227 LIRE 2,(COE1S(I),I=1,NS1)
2226 SI(NO1DS-1)2228,2229,2228
2229 LIRE 2,(COE1DS(I),I=1,NS1)
2228 SI(NO1P-1)2224,2230,2224
2230 LIRE 2,(COE1P(I),I=NS1U,L1)
2224 NS2U=NS2+1
LIRE 2,(SCR2(I),I=1,L2)
LIRE 1,(MAD2(I),I=1,L2)
SI(NO2S-1)2231,2232,2231
2232 LIRE 2,(COE2S(I),I=1,NS2)
2231 SI(NO2DS-1)2233,2234,2233
2234 LIRE 2,(COE2DS(I),I=1,NS2)
2233 SI(NO2P-1)2235,2236,2235
2236 LIRE 2,(COE2P(I),I=NS2U,L2)
2235 SI(IPOLY-3)35,36,36
36 NS3U=NS3+1
LIRE 2,(SCR3(I),I=1,L3)
LIRE 1,(MAD3(I),I=1,L3)
SI(NO3S-1)2237,2238,2237
2238 LIRE 2,(COE3S(I),I=1,NS3)
2237 SI(NO3DS-1)2239,2240,2239
2240 LIRE 2,(COE3DS(I),I=1,NS3)
2239 SI(NO3P-1)35,2242,35
2242 LIRE 2,(COE3P(I),I=NS3U,L3)
35 T=TD
450 R1=RD
SI DC AC 451,451
451 SI DC MQ 452,452
452 L=1
ST1=SINF(T)
CT1=COSF(T)
SI(ANGL-3.1415926)75,76,75
76 CTA=-CT1
STA=ST1
ALLER A 55
75 CTA=COSF(ANGL-T)
STA=SINF(ANGL-T)
55 R2=RACF(D1*D1+R1*R1-2.*R1*D1*CTA)
ST2=(R1*STA)/R2
CT2=(D1*D1+R2*R2-R1*R1)/(2.*R2*D1)
SI(IPOLY-3)9,7,7
7 R3=RACF(D2*D2+R1*R1-2.*R1*D2*CT1)
CT3=(D2*D2+R3*R3-R1*R1)/(2.*R3*D2)
ST3=(R1*ST1)/R3
9 KP=0
SI(NR)2222,2223,2222
2222 SI(TD-T)1002,1000,1002
1000 FAIRE 10 I=1,L1
SI(SCR1(I)*R1-24.)209,208,208
209 X1(I)=(R1**MAD1(I))/EXP(SCR1(I)*R1)
ALLER A 10
208 X1(I)=0.
10 CONTINUER

```

```

      SI (NO1S-1) 15,14,15
14  KP=KP+1
      B(KP,L)=0.
      FAIRE 20 J=1,NS1
      B(KP,L)=B(KP,L)+COE1S(J)*X1(J)
20  CONTINUER
15  SI (NO1DS-1) 47,16,47
16  KP=KP+1
      R(KP,L)=0.
      FAIRE 30 J=1,NS1
      B(KP,L)=B(KP,L)+COE1DS(J)*X1(J)
30  CONTINUER
47  SI (NO1P-1) 2223,18, 2223
18  KP=KP+1
      B(KP,L)=0.
      FAIRE 402 J=NS1U,L1
      B(KP,L)=B(KP,L)+COE1P(J)*X1(J)
402 CONTINUER
1002 SI (NO1P-1) 2223,1001,2223
1001 KP=NR
      KPPU=KP+1
      B(KPPU,L)=0.
      R(KPPU,L)=ST1*B(KP,L)
      R(KP,L)=CT1*B(KP,L)
      KP=KPPU
2223 FAIRE 100 I=1,L2
      SI (SCR2(I)*R2-24.) 33,333,333
33  X2(I)=(R2**MAD2(I))/EXP(F(SCR2(I)*R2)
      ALLER A 100
333 X2(I)=0.
100 CONTINUER
      SI (NO2S) 105,105,104
104 KP=KP+1
      B(KP,L)=0.
      FAIRE 200 J=1,NS2
      B(KP,L)=B(KP,L)+COE2S(J)*X2(J)
200 CONTINUER
105 SI (NO2DS) 107,107,106
106 KP=KP+1
      B(KP,L)=0.
      FAIRE 300 J=1,NS2
      B(KP,L)=B(KP,L)+COE2DS(J)*X2(J)
300 CONTINUER
107 SI (NO2P) 199,199,108
108 KP=KP+1
      R(KP,L)=0.
      FAIRE 400 J=NS2U,L2
      R(KP,L)=B(KP,L)+COE2P(J)*X2(J)
400 CONTINUER
      KPPU=KP+1
      B(KPPU,L)=0.
      B(KPPU,L)=ST2*B(KP,L)
      R(KP,L)=CT2*B(KP,L)
      KP=KPPU
199 SI (IPOLY-3) 77,109,109
109 FAIRE 700 I=1,L3
      SI (SCR3(I)*R3-24.) 3104,3105,3105
3104 X3(I)=(R3**MAD3(I))/EXP(F(SCR3(I)*R3)
      ALLER A 700
3105 X3(I)=0.
700 CONTINUER
      SI (NO3S) 305,305,304
304 KP=KP+1
      B(KP,L)=0.
      FAIRE 520 J=1,NS3
      B(KP,L)=B(KP,L)+COE3S(J)*X3(J)
520 CONTINUER
305 SI (NO3DS) 507,507,506

```

```

506 KP=KP+1
    B(KP,L)=0.
    FAIRF 600 J=1,NS3
    B(KP,L)=B(KP,L)+COE3DS(J)*X3(J)
600 CONTINUER
507 SI(NO3P)77,77,508
508 KP=KP+1
    B(KP,L)=0.
    FAIRE 900 J=NS3U,L3
    B(KP,L)=B(KP,L)+COE2P(J)*X3(J)
900 CONTINUER
    KPPU=KP+1
    R(KPPU,L)=0.
    R(KPPU,L)=ST3*R(KP,L)
    R(KP,L)=CT3*B(KP,L)
77 DENS(L)=0.
    FAIRE 802 J=1,NMAX
    FAIRE 80 K=1,NMAX
    DENS(L)=DENS(L)+B(K,L)*B(J,L)*D(K,J)
80 CONTINUER
802 CONTINUER
    ROHAT(L)=0.
    DELDAU(L)=0.
    FAIRE 99 I=1,NMAX
    ROHAT(L)=ROHAT(L)+P(I,L)*B(I,L)*AR(I)
99 CONTINUER
    DELDAU(L)=DENS(L)-ROHAT(L)
    SI(CLE1)444,445
444 INSCR SORTIE BANDE 2,73
    INSCR SORTIE BANDE 2,502,CT1,CT2,ST1,ST2,R1,R2,(B(IP,L),IP=1,NMAX)
    1,(X1(IP),IP=1,L1),(X2(I),I=1,L2),(X3(I),I=1,L3),R3,CT3,ST3
445 RA1(L)=R1
    R1=R1+DELR
    SI(L-LMAX)655,88,88
655 L=L+1
    ALLFR A 55
88 INSCR SORTIE BANDE 2,701,T
    INSCR SORTIE BANDE 2,702
    INSCR SORTIE BANDE 2,703,(RA1(I),DENS(I),DELD AU(I),I=1,LMAX)
    SI(T-TMAX)155,255,255
155 T=T+DETET
    ALLER A 450
255 FIN BLOC 2
    PAUSE 777
    ALLER A 118
1 MODELE(24I3)
2 MODELE(6E12,8)
701 MODELE(1H1///41(1H),33HDE N S I T E E T D E L T A//42(1H)
    1,33(1H*)///37(1H),26H A N G L E T E T A =,1E18,8///)
702 MODELE(11X,3HR 1,11X,13HDE N S I T E,7X,9HDE L T A,18X,3HR 1,11X
    1,13HDE N S I T E,7X,9HDE L T A)
703 MODELE(3X,3E18,8,7X,3F18,8)
501 MODELE(///54(1H)18H M A T R I C E D/54(1H)18(1H*)///)
502 MODELE(5(1H),6E18,8)
73 MODELE(///55(1H)17H F O N C T I O N R A D I A L E/55(1H)18(1H*)///)
500 MODELE(72H
1
    FIN(0,1,0,0,1)

```

RÉFÉRENCES

- [1] W. M. LATIMER & W. H. RODEBUSH, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. 42, 1920, p. 1419.
- [2] L. PAULING, The nature of chemical bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1948.
- [3] G. C. PIMENTEL & A. L. MCCLELLAN, The hydrogen bond, éd. Freeman & Co, San Francisco, 1960.

- [4] Symposium on the hydrogen bonding, Ljubljana 1957, par D. HADŽI & H. W. THOMPSON, Pergamon Press, London.
- [5] R. BADGER & S. BAUER, *Jl chem. Physics*, t. **5**, 1937, p. 839.
- [6] G. J. BRAYLEY & M. KASHA, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **77**, 1955, p. 4462.
- [7] W. COCHRAN, *Acta Cryst.*, t. **6**, 1953, p. 260.
- [8] T. C. WADDINGTON, *Trans. Faraday Soc.*, t. **54**, 1958, p. 25.
- [9] R. H. GILETTE & A. SHERMAN, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **58**, 1936, p. 1135.
- [10] C. A. COULSON, *Research*, t. **10**, 1959, p. 149.
- [11] J. PERRIN, *C. r. Ac. Sc.*, t. **185**, 1927, p. 557.
- [12] D. R. DAVIES, *Rep. Progr. Chem.*, t. **43**, 1946, p. 6.
- [13] L. PAULING, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **53**, 1931, p. 1367.
- [14] R. P. FEYNMAN, *Phys. Review*, t. **56**, 1939, p. 340.
- [15] J. D. BERNAL & R. H. FOWLER, *Jl chem. Physics*, t. **1**, 1933, p. 515.
- [16] E. BAUER & M. MAGAT, *Jl Phys.* [7], t. **9**, 1938, p. 319.
- [17] M. DAVIES, *Jl chem. Physics*, t. **15**, 1947, p. 739.
- [18] J. LENNARD-JONES & J. A. POPLÉ, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **202**, 1950, p. 166 et t. **205**, 1951, p. 151.
- [19] J. A. POPLÉ, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 2234.
- [20] W. S. FYFE, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 2.
- [21] N. D. SOKOLOV, *Ž. eksper. teor. Fiz.*, t. **23**, 1952, p. 315.
- [22] N. D. SOKOLOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, t. **58**, 1947, p. 611.
- [23] C. A. COULSON & V. DANIELSON, *Arkiv för Fysik*, t. **8**, 1954, p. 239.
- [24] H. TSUBOMURA, *Bull. chem. Soc. Japan*, t. **27**, 1954, p. 445.
- [25] G. C. PIMENTEL, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 446.
- [26] R. T. SANDERSON, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 217.
- [27] L. HOFACKER, *Zeits. Naturf.*, t. **13**, 1958, p. 1044.
- [28] F. O. ELLISON & H. SHULL, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 2348.
- [29] L. PAOLONI, *Jl chem. Physics*, t. **30**, 1959, p. 1045.
- [30] S. NAGAHARA, *Progr. Rep. Res. Group for study of molecular structure*, Univ. Tokyo, t. **3**, 1954, p. 17.
- [31] H. HAMAMO, *Bull. chem. Soc. Japan*, t. **30**, 1957, p. 741.
- [32] G. BESSIS & S. BRATOŽ, *Jl Chim. phys.*, t. **57**, 1960, p. 769.
- [33] F. W. BROWN, *Phys. Review*, t. **44**, 1933, p. 214.
- [34] C. C. J. ROOHTAAN, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 69.
- [35] S. W. PETERSON & H. A. LEVY, *Jl chem. Physics*, t. **20**, 1952, p. 704.
- [36] L. H. JONES & R. A. PENNEMAN, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 781.
- [37] R. NEWMAN & R. M. BADGER, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 1207.
- [38] J. A. A. KETELAAR & W. VEDDER, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 654.
- [39] M^{lle} L. COUTURE & J.-P. MATHIEU, *C. r. Ac. Sc.*, t. **228**, 1949, p. 555.
- [40] J.-P. MATHIEU & M^{lle} L. COUTURE-MATHIEU, *C. r. Ac. Sc.*, t. **230**, 1950, p. 1054.
- [41] J. S. WAUGH, F. B. HUMPHREY & D. M. YOST, *Jl phys. Chem.*, t. **57**, 1953, p. 486.
- [42] K. S. PITZER & E. F. WESTRUM, *Jl chem. Physics*, t. **15**, 1947, p. 526.
- [43] D. POLDER, *Nature*, t. **160**, 1947, p. 870.
- [44] L. HEMHOLZ & M. T. RODGERS, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **61**, 1939, p. 2590.
- [45] J. A. A. KETELAAR, *Rec. Trav. chim.*, t. **60**, 1941, p. 523.
- [46] W. H. EVANS, T. R. MUNSON & D. D. WAGMAN, *Jl Res. Bur. Standards*, t. **55**, 1955, p. 147.
- [47] C. E. MOORE, Atomic energies levels, t. **1**, Nat. Bur. Standards, Washington, 1949.
- [48] M^{me} I. FISCHER-HJALMARS, *Arkiv för Fysik*, t. **16**, 1959, p. 33.
- [49] A. M. KARO & L. C. ALLEN, *Jl chem. Physics*, t. **31**, 1959, p. 968.
- [50] S. BASU, *C. r. Ac. Sc.*, t. **249**, 1959, p. 689.
- [51] S. ABURTO, R. GALLARDO, R. MUÑOZ, R. DAUDEL & R. LEFEBVRE, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 563.
- [52] J. HIGUCHI, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 1339.
- [53] J. HIGUCHI, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 535.
- [54] M. KRAUSS, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1958, p. 1021.
- [55] J. C. SLATER, *Techn. Rep. n° 3*, Solid state and molecular theory group, Mass. Inst. Technol., février 1953.
- [56] J. C. SLATER, *Phys. Review*, t. **38**, 1930, p. 57.
- [57] R. S. MULLIKEN, *Jl Chim. phys.*, t. **46**, 1949, p. 497.
- [58] R. DAUDEL, A. LAFORGUE & C. VROELANT, *Jl Chim. phys.*, t. **49**, 1952, p. 545.
- [59] M^{me} M. ROUX, M^{me} S. BESNAÏNOU & R. DAUDEL, *Jl Chim. phys.*, t. **53**, 1956, p. 218.
- [60] M^{me} M. ROUX, *Jl Chim. phys.*, t. **57**, 1960, p. 53.
- [61] T. R. McDONALD, *Acta Cryst.*, t. **13**, 1960, p. 113.
- [62] R. S. MULLIKEN, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 1833.
- [63] E. SAFARI, *Ann. Physique* [12], t. **9**, 1954, p. 203.
- [64] H. EYRING, J. WALTER & G. KIMBALL, Quantum chemistry, éd. J. Wiley, New York, 1949, p. 210.
- [65] F. H. FIELD & J. L. FRANKLIN, Electron impact phenomena, Acad. Press Inc., New York, 1957, p. 145.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Sur le calcul des intégrales moléculaires électroniques

Vu et approuvé :

Paris, le 20 avril 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

